FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

129. BAND

DRITTES HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1949

Z.anal. Chem.

Preis M 8.60

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von M 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderabdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 129

Inhaltsverzeichnis.

Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Erler, Karl, Alkalimetrische Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren mit Hilfe des Ionen-Austauschers Wofatit KS 209

Lockemann, Georg, Über die Bildung von basischem Calciumcarbonat ($CaO \cdot CaCO_3$) beim Glühen des Carbonats. Nach Versuchen von Karl Otto und Heinz Schröder. Mit 1 Textabbildung 213

Köszegi, Dénes, Maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander 218

Schäfer, Harald, N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid und Bromid in saurer Lösung 222

Neumann, Bernhard und **Gottfried Meyer,** Potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander 229

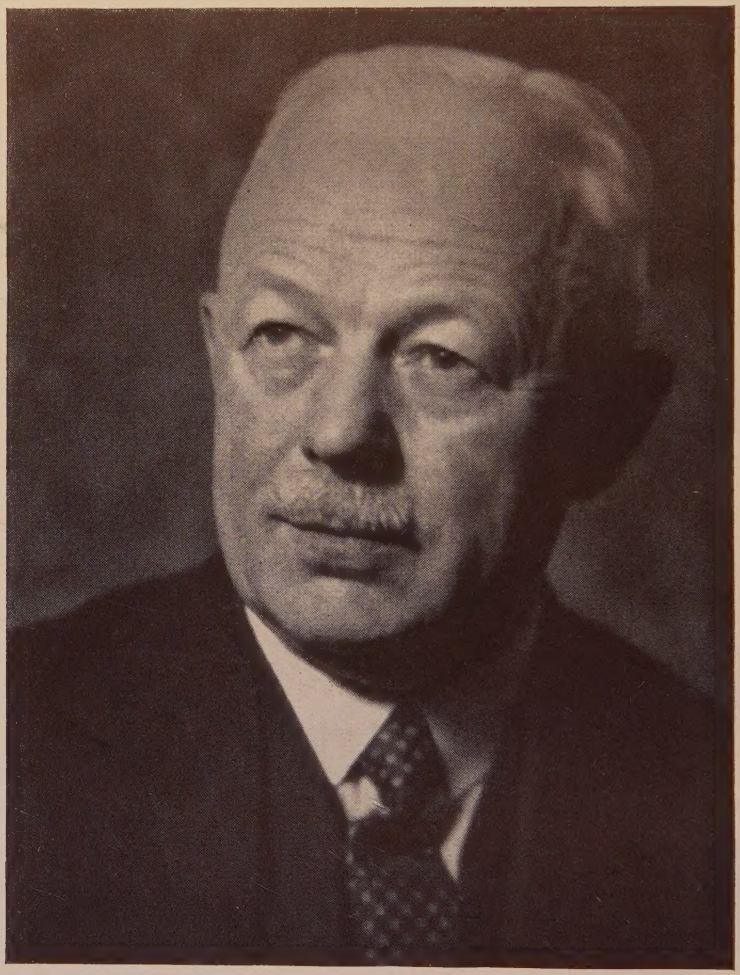
Stempel, Bernhard, Nachweis von Glycerin durch Kondensation mit Aminobenzol zum Chinolin 232

Wurzschmitt, Bernhard, Über den Nachweis und die Bestimmung von o-Trikresylphosphat bzw. o-Kresol in technischem Trikresylphosphat und Bedarfsgegenständen aus weichgemachten Kunststoffen 233

Wurzschmitt, Bernhard, Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen, Notiz 241

Kröller, Ernst, Eine Möglichkeit zur Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und anderen pflanzlichen Wirkstoffen auf Grund einer einfachen Farbreaktion 242

Bencze, Béla, Die Bestimmung von Carotinoiden mit Vitamin A-Wirkung mittels der chromatographischen Analyse. Mit 1 Textabbildung . . 246



Ztschrft. f. anal. Chem. Bd. 129

Springer-Verlag
Berlin, Göttingen, Heidelberg

Unerwartet ist am 25. April 1949 nach kurzer Krankheit der Senior der Herausgeber,

Professor Dr. Remigius Fresenius

wenige Monate, nachdem er mit A. KURTENACKER die Herausgabe dieser Zeitschrift nach kurzer Unterbrechung wieder übernommen hatte, sanft entschlafen. Über sein Leben und seine großen Verdienste für das Chemische Laboratorium Fresenius in Wiesbaden, seine wissenschaftliche Arbeit und sein Wirken für den gesamten Berufsstand der Chemiker ist anläßlich des 70. Geburtstages im einzelnen in dieser Zeitschrift berichtet worden. (Diese Zeitschrift 128, 361 [1948].) Hier soll noch einmal auf seine besondere Arbeit an und für diese Zeitschrift hingewiesen werden, der er einen großen Teil seiner Lebenskraft gewidmet hat. Seit 1903 (42. Band) hatte er bereits regelmäßig zusammenfassende Berichte geschrieben und dann in späteren Jahren, nachdem er selbst 1920 Herausgeber geworden war, vor allen Dingen die Buchbesprechungen verfaßt. Mit unermüdlicher Sorgfalt sah er selbst jede eingelaufene Arbeit durch, überprüfte sorgfältig und gewissenhaft die eingegangenen Fahnen und Umbruchkorrekturen. Diese Kleinarbeit werden ihm wohl alle Leser ganz besonders danken. Die zeitbedingte Verzögerung des Druckes bedrängte ihn als Herausgeber sehr und noch wenige Stunden vor seinem Tode freute er sich über das soeben herausgekommene Heft. Diese besondere Eignung des Herausgebers ist in den letzten zehn Jahren dann auch dem gemeinsam mit G. JANDER herausgegebenen „Handbuch der analytischen Chemie" zugute gekommen, und alle Autoren, die hier mit ihm zusammengearbeitet haben, haben seine Sorgfalt schätzen gelernt. Seinem Charakter entsprach diese Arbeit in der Stille besonders, seine eigene Person trat immer hinter den übernommenen Aufgaben zurück und es war ihm ein besonderes Anliegen, die kommende Generation in seine Arbeit einzuführen.

Seine Lebensarbeit, d. h. die Weiterführung der von den Vätern übernommenen Aufgaben und insbesondere die Förderung der analytischen Chemie, ist zugleich eine Verpflichtung für die nachfolgenden Generation, und ihr bleibt das Bemühen, die Arbeit in seinem Sinne fortzuführen.

Die Herausgeber:

W. FRESENIUS A. KURTENACKER

DER VERLAG

Aus dem Institut für anorg. Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Alkalimetrische Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren mit Hilfe des Ionen-Austauschers Wofatit KS.

Von

Karl Erler.

(Eingegangen am 27. September 1948.)

Die Verwendung von Ionen-Austauschern in der analytischen Chemie beschreibt, soweit bekannt, erstmalig C. Kullgren[1] in seinen Arbeiten über ionenaustauschende Eigenschaften von Sulfitzellstoff. Beim Waschen mit großen Mengen destillierten Wassers wurden die darin enthaltenen Spurenmengen von Kupfer am Sulfitzellstoff angereichert und dadurch deren Bestimmung ermöglicht. O. Samuelson[2] beschreibt eine Analysenmethode, die mit Hilfe von durch den Verfasser synthetisierten Austauschsubstanzen Kationen von Anionen trennt und diese dann bestimmt. Eine Darstellungsvorschrift für die von ihm erwähnten Austauscher gibt Samuelson nicht. In neuerer Zeit sind Arbeiten veröffentlicht worden, die Anwendungsmöglichkeiten von Austauschern in der analytischen Chemie angeben[3, 4]. Die Verfasser verwenden von den ehemaligen I. G. Farbenwerken hergestellte Harzaustauscher, die unter dem Sammelnamen „Wofatite" in den Handel gekommen sind. R. Klement und Mitarbeiter verwenden Wofatit „M" zur Abtrennung von Phosphorsäure und Bestimmung von Natrium im Filtrat. In der vorliegenden Arbeit wurde die Brauchbarkeit von Wofatit KS zur alkalimetrischen Bestimmung von Salzen starker Säuren mit starken Basen (Neutralsalzen) untersucht. Die von O. Samuelson erwarteten Resultate wurden im großen und ganzen bestätigt gefunden. Der von den ehemaligen I. G. Farben herausgebrachte, für die Enthärtung von Wasser bestimmte Wofatit KS, ein unlösliches synthetisches, SO_3H-Gruppen enthaltendes Harz reagiert nach Aktivierung mit 5 n Salzsäure in folgender Weise mit wäßrigen Lösungen von Salzen: WoH + Me-Säurerest → WoMe + H-Säurerest. Die Voraussetzung für einen quantitativen Umsatz läßt sich aus der Donnan-Gleichung ableiten.

---

[1] Svensk. Kem. Tidskr. **43**, 99 (1931); vgl. diese Z. **116**, 329 (1939).
[2] Diese Z. **116**, 328 (1939).
[3] Klement, R.: Diese Z. **127**, 2 (1944).
[4] Klement, R. u. R. Dmytruk: Diese Z. **128**, 106 (1948).

$$\left[\frac{(A_f)}{(A_w)}\right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{(B_f)}{(B_w)}\right]^{\frac{1}{b}} = \ldots\ldots\ldots$$

a, b = Wertigkeit. B bezeichnet die Kationenkonzentration, f und w sind Indizes für die feste bzw. wäßrige Phase, A die Konzentration des austauschbaren Ions am Permutit.

Für einen quantitativen Umsatz ist erforderlich, daß im unteren Teil der Wofatit-Säule die Konzentration von $B_w = O$ geworden ist, d. h. der Austauscher muß im Überschuß vorhanden sein. Bei der experimentellen Durchführung ergibt sich, daß der Wofatit über eine sehr große Kapazität verfügt, so daß verhältnismäßig große Mengen Neutralsalz aufgebracht werden können, bevor die Bedingungen der DONNANschen Gleichung nicht mehr erfüllt werden, der Austauscher „erschöpft" ist (s. unten).

Experimentelles.

In einer Säule (R. KLEMENT[1]) wurden 15–20 g Wofatit KS in Wasser eingebracht und 24 Stunden quellen gelassen. Dann wurden etwa 50 ml 5 n Salzsäure aufgegeben und langsam in die Säule eingezogen. Nach etwa 10 Minuten wurde unter gleichzeitigem Nachspülen mit Wasser die Säure abgelassen, wobei zu beachten ist, daß der Wofatit ständig mit Flüssigkeit bedeckt bleibt. Nach Auswaschen bis zur Cl′-Freiheit war die Säule betriebsfertig. Zur Blockierung von Stellen im Wofatit, an denen ein reversibler Austausch[2] nicht erfolgt, wurde die Säule mit konz. NaCl-Lösung behandelt und nochmals nach Auswaschen, wie oben angegeben, mit Salzsäure aktiviert.

Zur alkalimetrischen Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren wurde die zu bestimmende Lösung in die Säule eingebracht und langsam eingezogen, indem die Ablaufgeschwindigkeit so reguliert wurde, daß die Flüssigkeit gerade noch tropfte. Unter Vermeidung der Trockenlegung des Wofatits wurde mit etwa 200–250 ml Wasser nachgewaschen, welche Menge als ausreichend befunden wurde. Im Gegensatz zu dem Befund von O. SAMUELSON wurde beim Wofatit KS kein störender Einfluß von H′-Ionen aus gelöster Kohlensäure festgestellt. Sogar aus 0,1 n Säure-Lösungen fand noch quantitativer Austausch der Metall-Ionen statt, jedoch zeigte es sich, daß unmittelbar nach der Aktivierung bei der Bestimmung der entstandenen Säure ein zu hoher Verbrauch an Lauge auftrat. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein von Cl′-Ionen als Salzsäure, die mittitriert wurde. Die Erscheinung, die nur bei der ersten bis höchstens zweiten Bestimmung auftritt, dürfte damit zu erklären sein, daß bei der Aktivierung des Wofatits KS HCl-Moleküle gebunden werden, die mit Wasser nicht auswaschbar sind, jedoch beim Austausch gegen Metall-Ionen zusätzlich frei werden. Die Menge an derartigen Cl′-Ionen ist jedoch gering, wie aus den untenstehenden

[1] Diese Z. **127**, 2 (1944).

[2] KLEMENT, R. u. R. DMYTRUK: Diese Z. **128**, 106 (1948).

Tabellen zu entnehmen ist. Die Cl′-Werte wurden nach MOHR bestimmt. Wie jedoch schon erwähnt, tritt diese Erscheinung nur unmittelbar nach der Aktivierung auf. Es ist daher erforderlich, eine größere Menge des Austauschers einzusetzen, die die Vornahme von Reihenbestimmungen ohne jedesmalige Aktivierung gestattet. Mit der angegebenen Menge Wofatit KS und den aus den Tabellen ersichtlichen Konzentrationen ließen sich ohne Schwierigkeiten 25–30 Bestimmungen vornehmen, die jeweils etwa 5 Minuten dauerten. Für die Auswertung der ersten evtl. noch zweiten Titration ist jedoch der HCl-Gehalt zu bestimmen und abzuziehen, bzw. sind diese „blind" auszuführen und zu verwerfen.

Die Genauigkeit der Methode bei den hier angeführten Bestimmungen von NO_3'- und SO_4''-Ionen steht hinter der KJELDAHL- bzw. gravimetrischen Methode nicht zurück, dagegen tritt erhebliche Zeitersparnis ein, die sich vor allem bei Reihenbestimmungen auswirkt. Die Methode versagt bei Anwendung auf Salze schwacher Säuren. Die dabei immer auftretenden Minusbeträge lassen vermuten, daß infolge der geringen Dissoziation der entstehenden Säure undissoziierte Säuremoleküle nicht auswaschbar am Austauscher gebunden werden.

Ergebnisse der Versuche.

Tabelle 1. *Bestimmung von* KNO_3. *Aktivierung des Wofatits nach jeder Titration.*

Nr.	Gegeben mg	Gefunden mg	Verbrauch an 0,1 n KOH-Lösung	Verbrauch an 0,1 n $AgNO_3$-Lösung	Fehler %
1	72,7	72,8	7,5	0,3	+ 0,14
2	72,7	72,6	7,58	0,4	— 0,14
3	72,7	72,8	7,5	0,3	+ 0,14
4	72,7	72,8	7,5	0,3	+ 0,14

Tabelle 2.
Bestimmung von KNO_3. *Die aktivierte Säule wurde bis zur Erschöpfung weiterverwendet.*

Nr.	Gegeben mg	Gefunden mg	Fehler %	Bemerkungen
1	72,7	72,8	+0,14	Cl′-Ionen mit $AgNO_3$-Lösung zurücktitriert und abgerechnet
2	72,7	72,8	+0,14	keine Cl′-Ionen
3	72,7	72,8	+0,14	,,
4	72,7	72,8	+0,14	,,
5	72,7	72,8	+0,14	,,
6	72,7	72,8	+0,14	,,
7	14,5	14,7	+1,3	,,
8	36,3	36,5	+0,55	,,
9	145,4	145,5	+0,06	,,
10	181,7	181,8	+0,05	,,

Tabelle 3.

Bestimmung von Na_2SO_4. *Die aktivierte Säule wurde bis zur Erschöpfung weiterbenutzt.*

Nr.	Gegeben mg	Gefunden mg	Fehler %	Bemerkungen
1	90,4	90,5	+0,11	Cl'-Ionen zurücktitriert. Verbrauch: 13,5 ml KOH-Lösung bzw. 0,75 ml $AgNO_3$-Lösung
2	90,4	90,5	+0,11	keine Cl'-Ionen
3	90,4	90,1	−0,33	,,
4	90,4	90,5	+0,11	,,
5	25,3	25,2	−0,4	,,
6	50,6	50,6	±0,0	,,
7	75,9	76,0	+0,13	,,

Tabelle 4. *Bestimmung von* CH_3COOK. *Die aktivierte Säule wurde bis zur Erschöpfung weiterverwendet.*

Nr.	Gegeben mg	Gefunden mg	Fehler %	Bemerkungen
1	98,7	88,5	−10,3	—
2	98,7	89,1	− 9,7	—
3	99,3	89,1	−10,3	—
4	99,3	91,6	− 7,7	—
5	99,3	90,9	− 8,4	—
6	99,3	92,3	− 7,1	—

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren mit Wofatit KS angegeben.

Herrn Dipl.-Chemiker Horst Müller und meiner techn. Assistentin Frl. Christa Dahlhoff danke ich für zahlreiche durchgeführte Analysen.

Dem Direktor des Instituts für anorganische Chemie Prof. Dr. Fr. Hein, danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und seine freundliche Unterstützung.

Diplomchemiker Dr. Karl Erler, (15b) Jena, Herderstr. 22.

Aus der Chemischen Abteilung des Robert Koch-Instituts Berlin.

Über die Bildung von basischem Calciumcarbonat ($CaO \cdot CaCO_3$) beim Glühen des Carbonats.

Von

Georg Lockemann.

Nach Versuchen von Karl Otto (1932) und Heinz Schröder (1945).

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 27. September 1948.)

Gelegentlich von Calciumbestimmungen, die vor mehreren Jahren in meinem Laboratorium des Robert-Koch-Instituts ausgeführt wurden, trat die eigenartige Erscheinung auf, daß die Calciumoxalatproben bei längerem Glühen, auch wenn dieses mehrmals wiederholt wurde, niemals so viel an Gewicht verloren, wie der Bildung von Calciumoxyd entsprochen haben würde. Die Oxalatniederschläge wurden in Porzellantiegel mit porösem Boden abfiltriert und bei 105° bis zu gleichbleibendem Gewicht getrocknet. Die Filtertiegel wurden dann in glasierte Porzellantiegel gesetzt und in der Bunsenflamme geglüht. Erst wenn die Filtertiegel selbst ohne Schutztiegel der Hitze der freien Flamme ausgesetzt wurden, sank das Gewicht der Calciumniederschläge so weit, daß die Rückstände den jeweiligen Mengen von Calciumoxyd entsprachen. Als Beispiele seien folgende Versuche angeführt:

	Oxalatniederschlag bei 105° getrocknet	Im Schutztiegel geglüht	Ohne Schutztiegel geglüht
a.	0,1439 g	0,0786 g	0,0554 g
b,	0,1448 g	0,0780 g	0,0558 g

Bei stöchiometrischer Berechnung zeigte sich, daß die beim Glühen im Schutztiegel gefundenen Gewichte denen eines basischen Calciumcarbonats von der Zusammensetzung $CaO \cdot CaCO_3$ entsprechen.

$$CaO : \tfrac{1}{2}\, CaO \cdot CaCO_3 = 56{,}07 : 78{,}08 = 100 : 139{,}28.$$

Hiernach berechnen sich für:

a) 0,0554 g CaO entspr. 0,0773 g $CaO \cdot CaCO_3$

b) 0,0558 g CaO entspr. 0,0777 g $CaO \cdot CaCO_3$.

Die beim Glühen der Oxalatniederschläge im Schutztiegel gefundenen Gewichtsmengen stimmen also ziemlich genau mit den für das basische Carbonat berechneten Mengen überein.

In den gebräuchlichen Lehrbüchern der anorganischen Chemie (ROSCOE-SCHORLEMMER, DAMMER, V. v. RICHTER, H. ERDMANN, K. A. HOFMANN) sind keinerlei Angaben über ein basisches Calciumcarbonat enthalten. Jedoch finden sich in GMELIN-KRAUTS Hdb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. II. S. 324 (1906) zwei Hinweise: Nach Untersuchungen von J. N. v. FUCHS[1] aus dem Jahre 1833 verliert $CaCO_3$ bei mäßiger Rotglut nur die Hälfte von CO_2, während CaO zwischen glühenden Kohlen nur etwa die halbe äquivalente Menge CO_2 aufnimmt. – Fast ein halbes Jahrhundert später ließ F. M. RAOULT[2] trockene Kohlensäure auf erhitzten Branntkalk einwirken. Unter starker Selbsterhitzung (nach Fortnahme der Heizquelle) bis zum Glühen absorbierte der Kalk das CO_2-Gas bis zur Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $CaO \cdot CaCO_3$. Bei weiterer Behandlung mit CO_2 wurde nur noch sehr wenig davon aufgenommen, am meisten beim Erhitzen auf beginnende Rotglut, unterhalb 550°, bis sich schließlich nach 12 Stunden eine Verbindung $CaO \cdot 3\ CaCO_3$ gebildet hatte. Wurde die Behandlung mit CO_2 noch weiter fortgesetzt, so betrug die Zunahme während einer ganzen Woche nur noch 1%; die Bildung von neutralem Calciumcarbonat war nicht zu erreichen. Die Geschwindigkeit der CO_2-Aufnahme erwies sich auch von der beim Glühen zur Gewinnung des Branntkalks angewendeten Temperatur abhängig. War diese auf über 1100° gesteigert, so erfolgte die CO_2-Aufnahme äußerst langsam.

In neuerer Zeit hat G. F. HÜTTIG[3] den Prozeß des Kalkbrennens genauer untersucht und dabei festgestellt, daß bei höherer Temperatur Verbindungen von CaO und CO_2 verschiedener Zusammensetzung vorhanden sind, ohne jedoch bestimmte Angaben über die Existenzbedingungen des basischen Carbonats zu machen.

Zur Aufklärung der gemachten Beobachtungen erschien es am zweckmäßigsten, das Verhalten von Calciumoxalat und -carbonat bei verschiedenen höheren Temperaturen durch Bestimmung der Gewichtsabnahme zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine größere Menge Calciumoxalat in der üblichen Weise gefällt, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen bis zum gleichbleibenden Gewicht bei 105° getrocknet und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Von diesem Oxalat-Niederschlage ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) wurden dann einzelne Mengen (zwischen 0,1 und 0,4 g) in Porzellantiegeln abgewogen, in einem liegenden elektrischen Muffelofen je eine Stunde lang auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und, nach dem Erkalten im Exsiccator, wieder gewogen. Es zeigte sich, wie bei der höheren Dichte des entweichenden CO_2-Gases zu vermuten war, daß die Form der Tiegel auf die Zeit zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen der festen und der Gas-Phase von nicht unerheblichem Einfluß war. Bei hohen schmalen

[1] Pogg. Ann. **27**, 601 (1833).
[2] Compt. rend. **92**, 189 u. 1457 (1881).
[3] Angew. Chem. **41**, 1034 (1928); **53**, 57 (1940).

Tiegeln dauerte es länger als bei niedrigen flachen Schalen. Bei Anwendung der letzteren war das Gleichgewicht in allen Fällen binnen einer Stunde erreicht. Die Zeit konnte noch dadurch abgekürzt werden, daß neben oder um die Tiegel zerkleinertes Kaliumhydroxyd gelegt wurde. Um einen allgemeinen Überblick zu gewinnen, wurden für die Versuche die Temperaturen zwischen 300° und 800° mit je 100° Abstand gewählt. Je zwei Parallelproben wurden eine Stunde lang auf diese Temperaturen erhitzt und nach Feststellung des Gewichtsverlustes auf 1000°. Diese stärkste Erhitzung, zur völligen Austreibung der Kohlensäure, wurde der Sicherheit halber zweimal je eine Stunde lang durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle S. 216 zusammengestellt und in Abb. 1 noch deutlicher vor Augen geführt. Zur Beurteilung der Bedeutung der einzelnen Gewichtsabnahmen dienen folgende Berechnungen:

100 Gew.-Teile CaC_2O_4, H_2O entsprechen 87,67 Gew.-Teilen CaC_2O_4, 68,50 Gew.-Teilen $CaCO_3$, 53,40 Gew.-Teilen $CaO \cdot CaCO_3$, 38,38 Gew.-Teilen CaO.

Da nach dem zweistündigen Erhitzen auf 1000° der Zerfall von $CaCO_3$ in CaO und CO_2 als vollendet anzusehen ist, sind für den tatsächlichen Gehalt

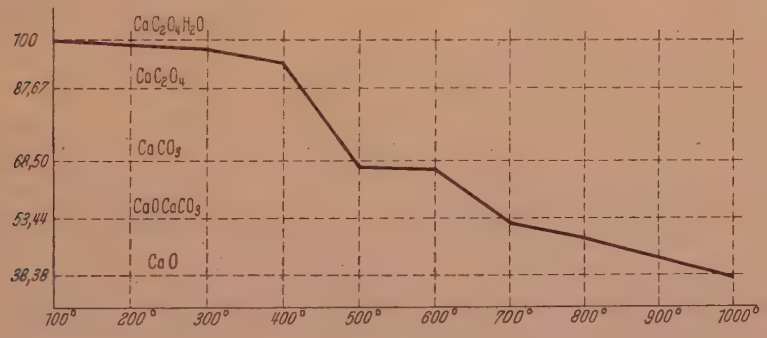


Abb. 1.

an Calcium und damit auch für die angewendete Anfangsmenge von Calciumoxalat die in der letzten Spalte aufgeführten Zahlen maßgebend. Diese sind in allen Fällen etwas höher als die aus den Einwaagen für CaO theoretisch berechneten Werte (38,38% des Oxalats CaC_2O_4, H_2O). Das bedeutet also, daß das anfangs angewendete Oxalat schon ein wenig von seinem Krystallwasser verloren hatte, als es zum ersten Male erhitzt wurde. Daher sind in der Tabelle die Prozentzahlen, die sich für die jeweiligen Schlußgewichte im Verhältnis zu den Anfangsgewichten ergeben, in je zwei Spalten a und b angegeben. In den Spalten a sind die Prozentzahlen aufgeführt, die unter Zugrundelegung der tatsächlich beim Wägen der Ver-

Übergang von krystallisiertem Calciumoxalat (CaC_2O_4, H_2O) *durch Erhitzen in wasserfreies Oxalat* (CaC_2O_4) → *Carbonat* ($CaCO_3$) → *basisches Carbonat* ($CaOCaCO_3$) → *Oxyd* (CaO).

(100 Gew. Teile CaC_2O_4, H_2O entsprechen 87,67 CaC_2O_4, 68,50 $CaCO_3$, 53,41 $CaOCaCO_3$, 38,38 CaO.)

Nr.	Einwaage CaC_2O_4, H_2O	Erstes Erhitzen (1 Stde)					Zweites Erhitzen (1 Stde)					Drittes Erhitzen (1 Stde)				
				Prozente					Prozente					Prozente		
					Mittel					Mittel					Mittel	
	mg	t°	mg	Einzel	a	b	t°	mg	Einzel	a	b	t°	mg	Einzel	a	b
1	250,4	300	250,0	99,84	99,80	98,06	1000	98,6	39,39	39,49	38,80	1000	97,6	38,97	39,06	38,38
2	323,1	300	323,3	99,77			1000	127,9	39,59			1000	126,3	39,09		
3	194,9	400	185,4	95,13	95,70	94,32	1000	75,9	38,94	39,49	38,91	1000	75,3	38,64	38,94	38,38
4	356,2	400	343,0	96,30			1000	142,6	40,04			1000	139,7	39,23		
5	332,0	500	226,0	68,08	67,99	67,05	1000	130,5	39,30	39,21	38,67	1000	129,7	39,07	38,92	38,38
6	215,5	500	146,3	67,90			1000	84,3	39,12			1000	83,8	38,76		
7	281,3	600	190,5	67,72	67,71	66,69	1000	109,9	39,06	39,05	38,52	1000	109,5	38,92	38,91	38,38
8	322,4	600	218,2	67,69			1000	125,9	39,04			1000	125,4	38,90		
9	186,3	700	97,8	52,49	52,37	52,30	1000	72,2	38,76	38,75	38,70	1000	71,6	38,43	38,43	38,38
10	228,5	700	119,4	52,25			1000	88,5	38,73			1000	87,8	38,42		
11	174,7	800	85,6	49,01	49,20	48,91	1000	68,2	39,04	38,89	38,66	1000	67,6	38,70	38,31	38,38
12	255,1	800	126,0	49,40			1000	98,8	38,74			1000	98,3	38,52		

suchsproben vor dem Erhitzen ermittelt wurden, in den Spalten b diejenigen Zahlen, die sich ergeben, wenn die verwendeten Anfangsmengen aus den jeweiligen Mengen der nach zweimaligem Erhitzen auf 1000° zurückbleibenden Mengen CaO berechnet wurden; diese übertreffen die durch Wägen festgestellten Mengen etwas.

Wie die Versuche zeigen, gibt das krystallisierte Calciumoxalat beim Erhitzen auf 300–400° nur sehr wenig von seinem Krystallwasser ab. Dieses entweicht vollständig erst zwischen 400 und 500°; und unterhalb von 500° geht auch das wasserfreie Oxalat durch Abgabe von CO in das Carbonat über. Dieses ist dann bis 600° beständig, gibt bei höherem Erhitzen einen Teil seiner Kohlensäure ab; der bei 700° bleibende Rückstand entspricht seiner Zusammensetzung nach dem basischen Carbonat $CaO \cdot CaCO_3$[1] Die Temperatur, bei der dieses basische Salz oder die Mischkrystalle von CaO und $CaCO_3$ völlig beständig sind, liegt wohl etwas unter 700°. Bei höherem Erhitzen (auf 800°) wird nur noch ein kleiner Teil der Kohlensäure abgegeben, und erst bei 1000° ist nach zweistündigem Erhitzen der völlige Zerfall in CaO und CO_2 vollendet.

Die beim Glühen der in Schutztiegel eingesetzten Porzellan-Filtertiegel gemachten Beobachtungen lassen sich also in der Weise erklären, daß unter diesen Bedingungen beim Erhitzen in der Bunsen-Flamme in dem innern Tiegel zufällig gerade eine Temperatur von etwas unter 700° erreicht und nicht überschritten wird.

Nach Abschluß unserer Versuche ist neuerdings noch eine Abhandlung von Cl. Duval[2] erschienen, in der das Verhalten von Calciumoxalat beim Erhitzen mit Hilfe der Thermowaage von Chevenard durch automatisch registrierende Kurven mit folgenden Ergebnissen untersucht wird: Das Calciumoxalat verliert sein Krystallwasser zwischen 100 und 226°. Dann verläuft bis 398° die Kurve horizontal, dem wasserfreien Salz CaC_2O_4 entsprechend. Bei 420° verliert dieses das gesamte, sich bildende Kohlenoxyd. Dann folgt wieder ein horizontaler Verlauf der Kurve bis 660°, dem Existenzbereich von $CaCO_3$. Dieses wird bei 840° völlig zersetzt und hinterläßt CaO. – Sonderbarer weise fehlt hierbei die Beobachtung einer Zwischenstufe zwischen $CaCO_3$ und CaO.

[1] Ob es sich um eine einheitliche Verbindung oder um ein Gemisch handelt, müßte noch durch eingehendere Untersuchungen und Röntgenaufnahme festgestellt werden. Da ich selbst aber keine Gelegenheit mehr habe, mich experimentell mit dieser Frage zu befassen, gebe ich die gemachten Beobachtungen hiermit bekannt.

[2] Compt. rend. **224**, 1824 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **118**, 1394 (1947).

Geheimer Reg.-Rat Professor Dr. G. Lockemann, (20b) Mühle Hollenstedt über Northeim i. Hannover.

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie der Universität Szeged.

Maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander.

Von

Dénes Köszegi.

(Eingegangen am 14. August 1948.)

Längst entbehrt die analytische Praxis ein maßanalytisches Verfahren, das sich zur exakten Bestimmung der freien Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander eignet.

Bei der technischen Bestimmung des Heizwertes der Mineralkohlen und anderer, Schwefel und Stickstoff enthaltender Brennstoffe ist bekanntlich die Bestimmung der in der Calorimeterbombe entstandenen Schwefelsäure und Salpetersäure erforderlich. In Ermangelung eines besseren Verfahrens bedient man sich gewöhnlich der Bariumhydroxyd-Methode, wobei sich der Gesamtgehalt an Schwefelsäure und Salpetersäure durch Titration mit 0,1 n Baritwasser in Gegenwart von Phenolphthalein oder Methylorange ergibt und die Menge der Salpetersäure in der Weise bestimmt wird, daß man zu der mit Bariumhydroxyd titrierten Lösung eine bekannte, überschüssige Menge 0,1 n Natriumcarbonat-Lösung zufließen läßt, die aus dem entstandenen löslichen Bariumnitrat äquivalentes Bariumcarbonat abscheidet. Die im Überschuß gebliebene 0,1 n Natriumcarbonat-Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure-Lösung zersetzt. Die Differenz zwischen den Milliliterzahlen der zum Zersetzen verbrauchten 0,1 n Salzsäure-Lösung und der zugegebenen 0,1 n Natriumcarbonat-Lösung ergibt den Wert der entstandenen Salpetersäure, ausgedrückt in Millilitern 0,1 n Lösung. Das Resultat der Bruttotitration und die Differenz dieses und des Salpetersäurewertes geben natürlich die Menge der Schwefelsäure, ausgedrückt in Millilitern 0,1 n Lösung.

Bei der Bestimmung muß man aus den Lösungen die absorbierte Kohlensäure durch vorheriges Aufkochen austreiben.

Dieses Verfahren gibt zu niedrige Resultate, weil das sich ausscheidende Bariumsulfat Säure mit sich reißt. Außerdem ist die Methode wegen des veränderlichen Titers der Bariumhydroxydlösung umständlich durchzuführen. Schließlich besteht ein wesentlicher Fehler der Methode darin, daß man bei dem Feststellen des Natriumcarbonat-Überschusses in 200 ml Lösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert. In einer so verdünnten Lösung ist der Farbumschlag des Methylorange sehr un-

scharf. Zwischen den Resultaten der mit 0,1 n Salzsäurelösung durchgeführten parallelen Bestimmungen sind Abweichungen bis zu 0,5 ml möglich.

Für technische Zwecke ist das Verfahren trotz dieser Mängel brauchbar, weil die Größe des Heizwertes durch die aus der Ungenauigkeit der Methode stammenden Fehler nicht erheblich beeinflußt wird.

Die Fehler fallen aber schwer ins Gewicht, wenn es sich darum handelt, den Schwefel- und Stickstoffgehalt einer unbekannten organischen Substanz genau zu bestimmen. In einem solchen Fall war man bisher auf die zeitraubende gravimetrische Bestimmung des Sulfats angewiesen.

Es gelang mir nun, eine titrimetrische Methode für die Bestimmung der freien Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander auszuarbeiten, die bei schneller Durchführbarkeit und Einfachheit vollkommen genaue Werte liefert.

Das Wesen der Methode besteht darin, daß man den Bariumsulfat-Niederschlag nicht mit gelöstem, sondern mit festem Reagens, nämlich mit Bariumcarbonat-Suspension, fällt und die wenig empfindliche acidimetrische Titration durch eine jodometrische ersetzt, die den Endpunkt der Titrierung mit der Genauigkeit eines einzigen Tropfens anzeigt.

Mit Bariumcarbonat-Suspension als Fällungsreagens entsteht das Bariumsulfat nicht aus zwei Lösungen, vielmehr wandeln sich die festen Bariumcarbonatteilchen in Bariumsulfat um, das somit keine Säure mitreißen kann; die durch die Wirkung der Salpetersäure in Lösung gebrachten äquivalenten Barium-Ionen können mit überschüssiger 0,1 n Kaliumdichromat-Lösung gefällt werden. Die unverbrauchte Kaliumdichromat-Lösung ist jodometrisch meßbar und aus der Differenz kann die den Barium-Ionen entsprechende Menge der Salpetersäure berechnet werden[1]. Die Gesamtmenge Schwefelsäure und Salpetersäure wird in einer besonderen Einwaage durch Titration mit 0,1 n Alkalilauge festgestellt.

Wird von diesem, in Millilitern 0,1 n Lauge ausgedrückten Wert die jodometrisch ermittelte und gleichfalls in Millilitern 0,1 n Lösung ausgedrückte Menge der Salpetersäure abgezogen, so erhält man als Rest die der Schwefelsäure entsprechenden Milliliter 0,1 n Lauge.

Bei der jodometrischen Bestimmung ist zu berücksichtigen, daß man das Barium mit Kaliumdichromat-Lösung nur in neutralem, alkalischem, oder fallweise in schwach essigsaurem Medium ausfällen kann, und zwar im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung:

$$2\,Ba(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2\,NaOH = 2\,BaCrO_4 + 2\,KNO_3 + 2\,NaNO_3 + H_2O.$$

[1] Das Prinzip dieser Bestimmung haben wir bereits zur jodometrischen Bestimmung des Essigsäure-Restes und der Acetyl-Gruppe verwendet. Diese von mir und Dr. J. Simonyi ausgeführte Arbeit konnte vorläufig jedoch nicht publiziert werden.

1 Mol Kaliumdichromat, das bei der jodometrischen Titrierung 6 Äquivalentgewichte repräsentiert, scheidet nur 4 Äquivalente Barium-Ionen ab; 1 Äquivalent Kaliumdichromat entspricht also 0,666 Äquivalenten Barium-Ionen. Es müssen demzufolge die Milliliter-Zahlen der für jodometrische Bestimmungen bereiteten und für das Ausfällen des Bariumchromats verbrauchten 0,1 n Kaliumdichromat-Lösung mit dem Faktor 0,666 multipliziert werden, um die entsprechende Menge der Salpetersäure in Millilitern 0,1 n Lösung zu erhalten.

Praktische Ausführung der Methode.

Aus dem genau gewogenen Gemisch der Salpetersäure und Schwefelsäure, das möglichst nicht mehr als 0,2 g Gesamtsäure enthalten soll, treibt man die etwa absorbierte Kohlensäure durch Aufkochen aus und titriert hierauf in Anwesenheit von Phenolphthalein mit carbonatfreier 0,1 n Natronlauge, wodurch man zu dem Gesamtwert für Salpetersäure und Schwefelsäure gelangt.

Eine neue Einwaage dient zur jodometrischen Bestimmung der Salpetersäure. Zweckmäßig verreibt man 0,3–0,5 g chemisch reines Bariumcarbonat mit wenig destilliertem Wasser zu einer Suspension, die in einen 200 ml-Meßkolben eingetragen und hierauf mit dem gewogenen Gemisch der Säuren versetzt wird. Der Inhalt des Kolbens wird durch Umschwenken gut vermischt, 10 Minuten lang vorsichtig gekocht, damit das aus dem Carbonat etwa gebildete Hydrogencarbonat wieder in Carbonat übergeht. Nun wird der Kolben gut abgekühlt und der Inhalt bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Nach dem Umschütteln wird die Mischung durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß filtriert; aus dem Filtrat werden 100 ml in einen 250 ml-Meßkolben gebracht. Jetzt gibt man 25 ml 0,1 n Kaliumdichromat-Lösung und ungefähr 10 ml 0,1 n Natronlauge-Lösung hinzu, kocht die Flüssigkeit einige Minuten, kühlt sie ab, füllt bis zur Marke auf und filtriert wiederum durch ein trockenes Filter.

Zu 200 ml des Filtrats gibt man 1 g Kaliumjodid und 30 ml 4 n Salzsäure. Nach 5 Minuten titriert man das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung.

Eine Vorbedingung der Genauigkeit der Resultate ist große Sorgfalt beim Filtrieren; die Filtrate sollen vollständig klar sein.

Die verbrauchten Milliliter-Zahlen der 0,1 n Thiosulfat-Lösung sind mit 1,25 zu multiplizieren. Wird der so gewonnene Wert von den 25 Millilitern der zugegebenen 0,1 n Kaliumdichromat-Lösung abgezogen und der Rest mit dem Faktor 0,666 multipliziert, so gelangt man zur Hälfte des entstandenen Bariumnitrats, ausgedrückt in Millilitern 0,1 n Lösung. Das Doppelte entspricht somit dem Salpetersäure-Gehalt der ursprünglich eingemessenen Lösung, ausgedrückt in 0,1 n Millilitern. Die Gramme Salpetersäure ergeben sich durch Multiplikation mit 0,0063. Man erhält demnach die Beziehung

$$g\ HNO_3 = (c - t \cdot 1{,}25)\ 0{,}666 \cdot 0{,}0063 \cdot 2,$$

wo c die Milliliter-Zahl der zugesetzten 0,1 n Kaliumdichromat-Lösung, t dagegen die Milliliter-Zahl der zur Bestimmung verbrauchten 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung bedeutet.

Wenn man kleinere Mengen bestimmen will, z. B. 1–2 ml 0,1 n Lösungen von Mischsäure, gebraucht man zweckmäßig Meßkolben von kleinerem Inhalt. In den Bestimmungen 5 und 6 der Tabelle 1 trug man die angewendeten 2 ml Mischsäure in einen 50 ml-Meßkolben ein. Nach dem Aufkochen mit Bariumcarbonat-Suspension wurde die Hälfte des Filtrates ebenfalls in einen 50 ml-Meßkolben eingetragen und mit nur 5 ml 0,1 n Kaliumdichromat-Lösung und 2 ml Lauge versetzt.

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, liefert das neue Verfahren für große und kleine Mengen Mischsäure sehr genaue Resultate. Das Verfahren ist schnell und bequem auszuführen, man kann es in der Regel in 1–1½ Stunden beendigen. Die Zeitdauer wird nur durch die Schnelligkeit des Filtrierens beeinflußt, die von der Qualität des gewählten Filtrierpapiers und von der Menge der filtrierten Flüssigkeit abhängt. Wenn man das Filtrierpapier Schleicher & Schüll Nr. 585 verwendet, so gewinnt man ein vollkommen klares Filtrat und die Bestimmung dauert beim Gebrauche eines 50 ml-Meßkolbens 1 Stunde, beim Gebrauch eines 200 ml-Meßkolbens etwa 1½ Stunden.

Tabelle 1.

Nr.	Einwaage ml 0,1 n HNO_3 H_2SO_4	Einwaage Zusammen	Mit der jodometrischen Methode gefundene HNO_3, H_2SO_4 in ml 0,1 n Lösung	Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Anzahl ml 0,1 n Lösung	Mit d. Barithydrat-Methode gefundene Anzahl ml 0,1 n $HNO_3 + H_2SO_4$	Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Anzahl ml 0,1 n Lösung
1	9,95	20,25	9,96	+0,01	8,73	—1,23
					20,13	
	10,30		10,29	—0,01	11,40	+1,10
2	9,95	20,25	9,83	—0,12	8,90	—1,05
					20,02	
	10,30		10,42	+0,12	11,12	+0,82
3	4,97	15,27	4,93	—0,04	5,59	+0,62
					14,70	
	10,30		10,34	+0,04	9,11	—1,23
4	4,97	15,27	4,99	+0,02	5,05	+0,06
					15,08	
	10,30		10,28	—0,02	10,03	—0,25
5	0,99	2,02	0,95	—0,04		
	1,03		1,07	+0,04 (0,20 mg)		
6	0,99	2,02	0,98	—0,01 (0,05 mg)		
	1,03		1,04	+0,01		
	CH_3COOH H_2SO_4					
7	10,02	20,32	10,05	+0,03 (0,18 mg)		
	10,30		10,27	—0,03 (0,14 mg)		
8	10,02	20,32	10,00	—0,02 (0,12 mg)		
	10,30		10,32	+0,02 (0,10 mg)		

In den Bestimmungen 5 und 6 kamen Halbmikro-Mengen zur Anwendung. Versuche zur Ausarbeitung einer Mikromethode sind im Gange.

Man kann nach dem beschriebenen Verfahren außer Salpetersäure alle diejenigen Säuren neben der Schwefelsäure bestimmen, deren Bariumsalze in Wasser löslich sind. Zum Beweis dessen dienen die Bestimmungen 7 und 8 der Tabelle 1, die sich auf die Bestimmung von Schwefelsäure und Essigsäure nebeneinander beziehen.

Prof. Dr. DÉNES KÖSZEGI, Institut für pharmazeutische Chemie der Universität Szeged, Dóm-tér (Ungarn).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Jena und dem Max Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart.

N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid und Bromid in saurer Lösung*.

Von

HARALD SCHÄFER.

(Eingegangen am 9. September 1948.)

Häufig durchzuführende Bestimmungen von Chlorid-Ion in stark saurer, eisensalzhaltiger Lösung veranlaßten die Suche nach einer geeigneten maßanalytischen Methode.

Von den bekannten Verfahren kam für die vorliegende Untersuchung nur das von R. LANG und J. MESSINGER[1] beschriebene in Frage. Die Arbeitsweise beruht darauf, daß bei der Chlorid-Titration mit Silbernitrat Diphenylaminblau (das Oxydationsprodukt des Diphenylamins) als Indikator dient. Vor dem Äquivalenzpunkt adsorbiert das Silberchlorid das Farbstoffkation mit grüner Farbe. Am Äquivalenzpunkt wird der Farbstoff desorbiert. Die über dem Niederschlag stehende Lösung färbt sich dadurch vio-

---

* Maßanalytische Untersuchungen, Beitrag 7; Beitrag 6 siehe diese Z. **129**, 39 (1949).

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1429 (1930); vgl. auch diese Z. **86**, 368 (1931); **88**, 336 (1932). Das Verfahren wurde dann später benutzt von SAIFER, A. u. M. KORNBLUM: Chem. Zbl. **108**, I, 674 (1937); FIALKOW, I. A. u. M., M. JAMPOLSKAJA: Chem. Zbl. **109**, II, 560 (1938); Ass, T. W., G. N. BYLINKO u. N. F. DOBROWOLSKI: Chem. Zbl. **110**, II, 183 (1939).

lett. Der Farbwechsel ist nicht sehr kontrastreich und ein sicheres Erkennen erfordert einige Übung. Einen wesentlich günstigeren Adsorptionsindikator fanden wir im N-Methyldiphenylaminrot, dem Oxydationsprodukt des N-Methyldiphenylamins[1]. Die Eignung dieses Indikators wird in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen.

Interessant ist die bei dieser Gelegenheit beobachtete Bedeutung der Sulfosäuregruppe für die Brauchbarkeit unseres Adsorptionsindikators. Bei Säure-Basen-Indikatoren oder bei Redoxindikatoren hat die Einführung eines Sulfosäurerestes in das Indikatormolekül meist keinen tiefergehenden Einfluß und man zieht daher gelegentlich die sulfurierten Stoffe wegen ihrer besseren Wasserlöslichkeit vor. Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Adsorptionsindikator. Folgende Vorstellung steht mit den bisher vorliegenden Beobachtungen im Einklang:

Bei der Titration von Chlorid mit Silbernitrat ist das entstehende Silberchloridsol vor dem Äquivalenzpunkt negativ geladen. Es adsorbiert daher das Indikatorkation, das sich dabei umfärbt.

Die Ladung dieses Kations wird nun bei Einführung des Sulfosäurerestes mehr oder weniger innermolekular kompensiert (inneres Salz, Zwitter-Ion). Dadurch wird die Adsorbierbarkeit an negativ geladene Kolloide[2] deutlich geschwächt, was einen unscharfen Farbwechsel in der Gegend des Äquivalenzpunktes zur Folge hat.

Im einzelnen ergibt sich folgendes Bild:

Die Oxydationsprodukte des N-Methyldiphenylamins und der N-Methyldiphenylamin-p-sulfosäure sind rot. Beide werden von Silberchlorid bei Gegenwart eines Cl'-Überschusses mit blaugrauer Farbe adsorbiert. Bei der Titration mit Silbernitrat wird der *nicht sulfurierte* Farbstoff scharf am Äquivalenzpunkt desorbiert, wodurch ein Farbumschlag nach Rosarot zustande kommt. Der *sulfurierte* Farbstoff wird dagegen bereits vor dem Äquivalenzpunkt merklich und bei fortschreitendem Silbernitratzusatz immer reichlicher frei, so daß die Lösung schließlich ebenfalls rosarot gefärbt ist, ohne daß aber ein deutlicher Farbsprung zu erkennen gewesen wäre. Mit N-Methyldiphenylaminrot geht die Adsorptionskurve also steil durch den Äquivalenzpunkt, mit dem sulfurierten Farbstoff verläuft sie dagegen sehr flach.

Nur das *nicht*sulfurierte N-Methyldiphenylaminrot konnte hiernach in den folgenden Abschnitten als Adsorptionsindikator Verwendung finden.

---

[1] Zum ersten Male wurde das methylierte Diphenylamin bzw. die entsprechende Sulfosäure von Knop, J. u. O. Kubelková-Knopová [diese Z. 122, 183 (1941)] als Indikator, und zwar als Redoxindikator, verwendet.

[2] Auf die einzelnen Vorgänge bei der Adsorption („Austauschadsorption") gehen wir nicht näher ein, weil das für das Verständnis der obigen Erscheinung nicht erforderlich ist.

Es ist durchaus zu erwarten, daß sich auch bei anderen Indikatoren die Adsorbierbarkeit durch die Einführung oder Herausnahme von Sulfosäuregruppen beeinflussen läßt.

Übrigens ist bereits aus der analytischen Praxis ein Fall bekannt, bei dem die Gegenwart einer Sulfosäuregruppe im Indikatormolekül für dessen Eigenschaften ebenfalls eine besondere Bedeutung hat. Die Titration von Eisen(II)-Ion mit Dichromat gegen Diphenylamin als Redoxindikator läßt sich in Gegenwart von Wolframsäure nicht durchführen. „Schon Spuren derselben verhindern den Farbumschlag vollständig in der Weise, daß eine einmal entstandene Blaufärbung nicht wieder rückgängig gemacht werden kann." Dagegen gelingt die Titration glatt bei Verwendung von Diphenylamin*sulfosäure* als Indikator[1]. Ganz entsprechend ist die Titration nicht gegen N-Methyldiphenylamin, wohl aber gegen N-Methyldiphenylamin*sulfosäure* durchführbar. Vielleicht spielen auch in diesen Fällen Adsorptionsvorgänge (am Wolframsäuresol) eine wesentliche Rolle, wobei man sich vorzustellen hätte, daß der nicht sulfurierte, *adsorbierte* Farbstoff als Redoxindikator versagt.

Als Hinweis für die Mitwirkung einer Adsorption bei der Wolframsäurestörung kann man es ansehen, daß sich N-Methyldiphenylaminrot durch saure Wolframatlösung genau so von Rot nach Blaugrau umfärben läßt, wie bei der Adsorption an Silberchlorid- oder an Silberbromidsol. Der sulfurierte Farbstoff wird dagegen unter den gleichen Bedingungen durch saure Wolframatlösung kaum verfärbt[2].

Eine eingehendere Beschreibung der in dieser Richtung noch durchgeführten Versuche würde den Rahmen der vorliegenden Abhandlung überschreiten.

Analytischer Teil.

1. Die verwendeten Lösungen.

Silbernitrat und Natriumchlorid. Durch Einwaage von Präparaten bekannter Reinheit wurden definierte Lösungen hergestellt. Ihr Gehalt wurde gewichtsanalytisch als Silberchlorid kontrolliert. Die Konzentrationen betrugen

für NaCl	0,1003 n
für $AgNO_3$	0,1000 n

Der besseren Übersicht wegen wurden im folgenden die Milliliter-Zahlen für NaCl auf 0,1000 n Lösung umgerechnet.

Kaliumbromid. Die verwendete Lösung war gravimetrisch als AgBr eingestellt worden. Ihre Konzentration war 0,0998 n. Auch hier wurde auf 0,1000 normale Lösung umgerechnet.

---

[1] BRENNECKE, FAJANS, FURMANN, LANG, STAMM: Neuere maßanalytische Methoden, 2. Auflage (1937). *Störung* durch Wolframsäure bei Titration gegen Diphenylamin: S. 145, 149, 151. *Keine Störung* durch Wolframsäure bei Titration gegen Diphenylamin*sulfosäure*: S. 139, 147. Die Ursache der Wolframsäurestörung ist anscheinend bisher noch nicht eingehender untersucht worden.

[2] Die violette Farbe einer Diphenylaminblau-Lösung wird durch saure Wolframatlösung nach Preußischblau verändert. Der sulfurierte Farbstoff bleibt auch bei Wolframsäurezusatz unverändert violett.

Fluorescein: 0,1% in Methanol.

N-Methyldiphenylamin: 0,002 molar in etwa 10 n H_2SO_4. 183 mg N-Methyldiphenylamin werden durch Verrühren mit einigen ml konz. H_2SO_4 gelöst und mit 10 n H_2SO_4 auf 500 ml gebracht.

N-Methyldiphenylaminrot: 10 ml 0,002 m N-Methyldiphenylamin + 2 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$. Dieses Gemisch ist täglich frisch zu bereiten.

Dextrinlösung: 2 g eines Cl′-freien Präparats werden in 100 ml Wasser gelöst.

2. Maßanalytische Bestimmung von Chlorid, Bromid und Silber in saurer Lösung bei Abwesenheit von Fremdstoffen.

Zur weiteren Kontrolle unserer Lösungen wurde zuerst die Natriumchloridlösung mit Silbernitrat in *neutraler* Lösung gegen Fluorescein nach Fajans titriert[1].

Gegeben ml 0,1000 n NaCl-Lösung	12,03	19,58	29,77,
gefunden ml 0,1000 n $AgNO_3$-Lösung	12,06	19,60	29,80.

Die Abweichungen liegen innerhalb der Titrierfehlergrenze.

Die *Titrationen gegen N-Methyldiphenylaminrot* wurden so ausgeführt, daß für 1 Millimol NaCl 5 ml 2 n H_2SO_4, 2 ml Dextrinlösung und 1 ml Indikatorlösung zugefügt wurden. Diese Indikatorkonzentration hat sich praktisch bewährt. Doch erhält man auch z. B. mit der halben oder der doppelten Indikatormenge gute Ergebnisse.

(a) In Gegenwart eines Cl′-Überschusses wird der Indikator vom Silberchlorid mit blaugrauer, leicht nach Violett spielender Farbe adsorbiert. Fügt man weiter $AgNO_3$ zu, so wird der Indikator am Äquivalenzpunkt desorbiert. Bei Zusatz eines sehr kleinen Ag^+-Überschusses ist das Gemisch rein rosarot gefärbt. Genau am *Äquivalenzpunkt liegt eine rotviolette Mischfarbe* vor. Meist erfolgt der Umschlag scharf von Blaugrau nach Rosarot. Die Mischfarbe wird im allgemeinen nur bei Gegenwart größerer Cl′-Mengen oder bei stärkerer Verdünnung der Lösung beobachtet[2].

Gegeben ml 0,1000 n NaCl-Lösung:	6,71	15,06	20,29	35,53,
gefunden ml 0,1000 n $AgNO_3$-Lösung:	6,70	15,10	20,27	35,52.

Die zur Titration gelangenden Chloridlösungen sollen größenordnungsmäßig 0,1 normal, jedenfalls nicht allzu verdünnt sein, weil sonst der Indikatorumschlag weniger scharf wird. Immerhin läßt sich 1 Millimol Cl′ in

[1] In der Ausführungsweise von Kolthoff u. van Berk [Brennecke, Fajans, Furmann, Lang, Stamm: Neuere maßanalytische Methoden, S. 215 (1937)] ohne Dextrin und mit Indikatorzugabe erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt.

[2] Der Farbwechsel kommt auf dunkler Unterlage noch schöner heraus, als auf der sonst bei Titrationen meist benutzten weißen Unterlage. Eine entscheidende Bedeutung hat die Farbe des Untergrundes natürlich nicht.

100 ml Lösung mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung noch gut bestimmen. *Chlorid*-Titrationen mit 0,01 n Titerlösung sind dagegen nicht mehr hinreichend genau durchführbar.

(b) Die Indikatorreaktion ist vollständig reversibel. Man kann unter den gleichen Bedingungen (vgl. oben) Silber mit Chloridlösung titrieren. Der Umschlag erfolgt dann scharf von Rosarot nach Blaugrau.

Gegeben ml 0,1000 n $AgNO_3$-Lösung:	6,09	14,63	24,58	35,42,
gefunden ml 0,1000 n NaCl-Lösung:	6,11	14,60	24,59	35,41.

(c) Die Chlorid-Titration mit Silbernitrat gegen N-Methyldiphenylaminrot läßt sich auch ohne Dextrinzusatz durchführen. Man muß in diesem Falle ständig schütteln und den Farbeindruck des Gemisches beurteilen. Man führt so die Titration im scheinbar homogenen System durch und beobachtet die gleichen Farben wie mit Dextrin. Allerdings ist der Umschlag nicht ganz so klar wie sonst. Gegen Ende ist langsam zu titrieren, da sich das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung nicht so schnell einstellt, wie wenn das Silberchlorid als Sol (Dextrin) vorliegt[1].

Gegeben ml 0,1000 n NaCl-Lösung:	5,17	10,57	14,61	19,34	26,62,
gefunden ml 0,1000 n $AgNO_3$-Lösung:	5,20	10,60	14,67	19,34	26,69.

Die Ergebnisse fallen leicht ein wenig zu hoch aus.

Wenn nicht besondere Gründe gegen die Anwendung von Dextrin sprechen, so ziehen wir die Titration mit Dextrinzusatz vor.

(d) Nach der gleichen Vorschrift wie Chlorid läßt sich auch *Bromid* glatt titrieren. Vorteilhaft ist hier die Anwendung der doppelten Indikatormenge. Die Indikatorreaktion ist vollkommen reversibel.

Gegeben ml 0,1000 n KBr-Lösung:	4,99	9,98	14,97	24,95	34,93,
gefunden ml 0,1000 n $AgNO_3$-Lösung:	4,98	9,97	14,99	24,91	34,89.

Im Gegensatz zur Titration von Chloriden ist die Titration von Bromid mit Silbernitrat und von Silber mit Kaliumbromid auch mit 0,01 n Lösung noch genau durchführbar. Man hat dabei nur eine entsprechend kleinere Indikatormenge zu benutzen.

3. Die maßanalytische Chloridbestimmung neben Fremdstoffen, insbesondere die titrimetrische Bestimmung von Chlorid und Eisen in der gleichen Probe.

LANG und MESSINGER haben gezeigt, daß die Chloridtitration gegen *Diphenylaminblau* neben zahlreichen Fremdstoffen ungestört durchgeführt werden kann. Insbesondere waren Zusätze von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure (Konzentration nicht über etwa „normal"), Perchlor-

[1] Die umgekehrte Titration (von Ag^+ mit Cl') ist ohne Dextrinzusatz nicht zu empfehlen, weil das Silberchlorid sich in zu grober Form abscheidet und sich das Adsorptionsgleichgewicht nur sehr träge einstellt.

säure, Flußsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Jodat und Bromat[1] ohne Einfluß. Ferner störten z. B. auch Fe(III)-, Al(III)-, Cr(III)-, Ni(II)-, Co(II)- und Cu(II)-Salze die Chloridbestimmung nicht.

Erwartungsgemäß gilt die gleiche Unempfindlichkeit gegen Fremdstoffe für unser N-Methyldiphenylaminrot, wie Versuche mit den obengenannten Zusätzen gezeigt haben.

Besonders interessierte uns die Bestimmung von Chlorid und dreiwertigem Eisen in der gleichen Analysenprobe. Dafür sind verschiedene Wege gangbar.

a) *Cerimetrische Titration des Eisens (nach Reduktion im Cd-Reduktor) und anschließende argentometrische Chloridbestimmung.*

Hier gibt es die interessante Möglichkeit N-Methyldiphenylamin zunächst bei der Eisenbestimmung (in Gegenwart von H_3PO_4) als Redox-Indikator zu verwenden, worauf dann das rote Oxydationsprodukt des Indikators bei der folgenden argentometrischen Chloridbestimmung als Adsorptionsindikator dient.

Beispiel.

10 ml einer Eisen(III)-chloridlösung wurden durch einen kleinen Cadmiumreduktor gegeben (mit n H_2SO_4 nachgewaschen). Nach Zusatz von 1,5 ml N-Methyldiphenylamin-Lösung und 3 ml konz. H_3PO_4 wurde das Eisen mit 0,05 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert. Gegen Ende ist langsam zu titrieren. Der Umschlag erfolgt scharf von Farblos nach Rot. Hierauf wurden 2 ml 0,05 n Ce(IV)-Lösung im Überschuß zugefügt. Nach Zugabe von 3 ml Dextrin wurde schließlich (ohne weiteren Indikatorzusatz) mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung titriert.

Gegeben 79,3 mg $FeCl_3$ = 27,3 mg Fe + 52,0 mg Cl,
gefunden = 27,3 mg Fe + 51,8 mg Cl.

Ebenso gelingt die Eisenbestimmung, wenn Ferroin als Redox-Indikator benutzt wird. Bei der anschließenden Chloridbestimmung gegen N-Methyldiphenylaminrot stört das Ferriin nicht.

Diese Wege haben den grundsätzlichen Nachteil, daß die Chloridbestimmung in verhältnismäßig verdünnter Lösung vorgenommen werden muß, denn die vorher erforderliche Reduktion des Eisens mit dem Cadmiumreduktor und die anschließende Titration des Eisens führen zu einer bedeutenden Volumenvermehrung.

Da die cerimetrische Eisenbestimmung gegen Ferroin auch in sehr verdünnter Lösung scharf durchführbar ist, so ziehen wir es meist vor, zunächst das Chlorid und anschließend das Eisen zu ermitteln.

[1] Die Unempfindlichkeit des Indikators gegen Jodat und Bromat nutzten Lang u. Messinger aus bei ihrer Bestimmung von Cl' neben Br' und J'. Auch hier kann Diphenylaminblau mit Vorteil durch N-Methyldiphenylaminrot ersetzt werden.

b) *Argentometrische Chloridbestimmung und anschließende cerimetrische Eisenbestimmung.*

Die Chloridbestimmung erfolgt argentometrisch gegen N-Methyldiphenylaminrot in der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Weise, ohne Zusatz von Dextrin.

Die austitrierte Probe wird mit 5–10 ml n Salzsäure versetzt, kurz erwärmt und wieder abgekühlt. Dadurch wird das Silberchlorid grobflockig und der Indikator wird praktisch vollständig an das Silberchlorid adsorbiert. Die Lösung gibt man dann (im gleichen Arbeitsgang) durch einen Trichter mit Glaswollefilter und durch den Silberreduktor[1] (Waschflüssigkeit: 0,5 n HCl). In der Lösung wird das Eisen in der üblichen Weise mit Cer(IV)-sulfat gegen Ferroin (1 Tropfen 0,01 m Lösung) titriert. Beide Titrationen sind scharf durchführbar.

Auf diese Weise wurden die folgenden Analysen durchgeführt (Maßlösung: 0,1000 n $AgNO_3$-Lösung und 0,05377 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung).

α) Gegeben wurden 5, 10 und 15 ml einer genau bekannten n schwefelsauren Lösung von analysenreinem Eisen(III)-chlorid.

Gegeben mg $FeCl_3$	Aus der Einwaage berechnet mg		Gefunden in mg	
	Fe	Cl	Fe	Cl
39,7	13,7	26,0	13,6	26,0
79,3	27,3	52,0	27,3	51,9
119,0	41,0	78,0	40,9	77,9

β) Eingewogene Mengen von Eisenoxychlorid (FeOCl) wurden in 2 n Schwefelsäure gelöst und titriert.

Gegeben mg FeOCl	Aus der Einwaage berechnet mg		Gefunden in mg	
	Fe	Cl	Fe	Cl
65,0	33,8	21,5	33,8	21,3
118,3	61,6	39,1	61,5	38,9
192,0	99,9	63,4	99,8	63,1

Man erkennt, daß Eisen und Chlorid mit befriedigender Genauigkeit in der gleichen Probe titriert werden können.

Zusammenfassung.

1. Für die Titration von Chlorid oder Bromid mit Silber oder von Silber mit Chlorid oder Bromid in stark saurer Lösung ist N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator sehr geeignet.

[1] Wegen des Nitratgehaltes der sauren Lösung (vom $AgNO_3$ her) ist der Cadmiumreduktor nicht anwendbar. Bei der Fe(II)-Titration stören so geringe NO_3'-Gehalte nicht.

2. Die Titration ist auch in Gegenwart zahlreicher Fremdstoffe durchführbar. Beleganalysen zur Titration von Cl' und Fe''' in der gleichen Analysenprobe wurden mitgeteilt. Dabei kann unter anderem auch so gearbeitet werden, daß N-Methyldiphenylamin zuerst bei der Eisenbestimmung als Redoxindikator und dann in der oxydierten Form bei der argentometrischen Chloridtitration als Adsorptionsindikator dient.

3. Auf die Bedeutung des Sulfosäurerestes im Indikatormolekül für die Eignung desselben als Adsorptionsindikator wurde hingewiesen.

Die vorliegende Arbeit wurde in ihren wesentlichen Teilen bereits im Jahre 1944 ausgeführt.

Dr. Harald Schäfer, Institut für physikalische Chemie der Metalle am Max Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart N, Wiederholtstr. 15.

Aus dem Eisenhütten-Institut der Bergakademie Freiberg.

Potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander.

Von

Bernhard Neumann und Gottfried Meyer.

(Eingegangen am 20. September 1948.)

Die Bestimmung von metallischem Eisen neben den beiden Eisenoxyden bietet an sich keine Schwierigkeiten, vorausgesetzt, daß keine oxydischen oder basisch reagierenden Stoffe zugegen sind. Sind aber, wie z. B. in Schlacken von Eisenhütten-Prozessen, solche Stoffe als Begleiter zugegen, dann ergeben sich, wie der Bericht von Petzold[1] über die vergleichenden Untersuchungen des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute zeigt, unkontrollierbare Schwankungen bei der Bestimmung des metallischen Eisens, die recht erheblich sein können.

Der eine von uns (N.) hat schon 1905[2] die Kupfersulfatmethode zur Bestimmung des metallischen Eisens in Vorschlag gebracht. Diese liefert theo-

[1] Arch. Eisenhüttenw. **12**, 237 (1938/39).
[2] Stahl u. Eisen **25**, 1070 (1905).

retisch und auch mit reinem Eisen richtige Werte, wird aber ebenso wie die vielgebrauchte Quecksilberchloridmethode bei der Eisenbestimmung in Schlacken unzuverlässig, d. h. alle bisher vorgeschlagenen Methoden lassen zu wenig Eisen finden.

Wir haben uns deshalb bemüht, in einem Sonderfall, wo auch noch zwei- und dreiwertige lösliche Eisensalze zugegen waren, eine brauchbare Methode auf potentiometrischem Wege ausfindig zu machen.

In diesem Falle, wo auch noch $Fe^{\cdots}$-Ionen in dem Gemisch sind, ist es nicht möglich, das Gemisch in irgendeiner wasserhaltigen Lösung zu trennen, da das Eisen(III)-chlorid sofort auf das Eisen-Metall einwirkt. Man muß das Eisen(III)-Ion dem Reaktionsgemisch entziehen, doch so, daß seine Menge bestimmbar bleibt. Das wurde von uns dadurch erreicht, daß wir das Eisen(III)-Ion des Gemisches in einer bekannten Menge eines Reduktionsmittels lösten und dadurch in Eisen(II)-Ion überführten, filtrierten und dann den übrigbleibenden Teil des Reduktionsmittels durch die übliche Titration zurückzumessen suchten. Es wurde hierzu zunächst mit 0,1 n Thiosulfatlösung gearbeitet[1]. Die übliche Rücktitration mit $FeCl_3$ erwies sich aber als unmöglich, da bei der Auflösung des $FeCl_3$ infolge der Hydrolyse dieses Salzes die Lösung so sauer wird, daß sich $Na_2S_2O_3$ zersetzt. Ein Puffergemisch zum Abstumpfen zu benutzen, brachte keine Besserung, aber die umgekehrte Bestimmung auf potentiometrischem Wege, nach Zusatz einer gemessenen überschüssigen Menge $Fe^{\cdots}$, erwies sich als durchführbar. (Na_2SO_3 und $NaHSO_3$ reduzieren nur in saurer Lösung, wobei das Eisen-Metall auch angegriffen würde.)

Es wurde auch noch ein anderer Weg zur Bestimmung von $FeCl_3$ und $FeCl_2$ in dem Gemisch experimentell geprüft, nämlich das Gemisch alkalisch bzw. ammoniakalisch zu lösen, wobei die Hydroxyde sofort ausfallen müssen, und nicht mehr auf das metallische Eisen einwirken können. Als sehr geeignetes Mittel zum Ausfällen und Auflösen der Hydroxyde $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ erwies sich eine ammoniakalische Ammoniumtartrat-Lösung, welche $Fe(OH)_2$ schon bei leichtem Erwärmen, $Fe(OH)_3$ nach ¼stündigem Kochen restlos löst. Der Fe(II)-Komplex ist aber höchst luftempfindlich, und man kann deshalb nur in einer Kohlensäureatmosphäre arbeiten. Eine Trennung bzw. Bestimmung der beiden komplexen Fe(II)- und Fe(III)-Salze durch potentiometrische Oxydation von Fe(II) mit $KMnO_4$ gab aber auch in der Kälte kein konstantes Potential, da die Weinsäure etwas oxydiert wird. Zerstört man aber nach der Filtration den Komplex durch Ansäuern, dann läßt sich das Eisen mit $SnCl_2$[2] in starker Salzsäure titrieren, wodurch man das Eisen(III)-chlorid erhält. Der Fe(III)-Komplex wirkt auf das metallische Eisen nicht ein. Die gesamte Lösung wird nun in der Kälte mit $KMnO_4$ bis

[1] Mika, J., Z. Elektrochem. **34**, 84 (1928): vgl. diese Z. **76**, 376 (1929).
[2] Müller, Erich u. J. Görne: Diese Z. **73**, 394 (1928).

zur Entfärbung versetzt (die Weinsäure braucht nicht zerstört zu werden), wonach man das Gesamt-Eisen ($Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$) mit $SnCl_2$, jedoch auch nur in Kohlensäureatmosphäre, titrieren kann.

Das metallische Eisen im Filterrückstand wird nun in einer $FeCl_3$-Lösung bestimmten Gehaltes gelöst, die vorher mit NH_3 bis zur leichten Trübung und weiter bis zur Auflösung der Trübung tropfenweise mit Salzsäure versetzt worden ist. Dann bestimmt man potentiometrisch das überschüssige Eisen(III)-chlorid reduktiv mit $SnCl_2$ bzw. $Na_2S_2O_3$, oder das entstandene Eisen(II)-chlorid oxydativ mit $KBrO_3$[1].

Die als Filterrückstand verbleibenden Oxyde löst man in Salzsäure, bestimmt $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $KBrO_3$, und dann das Gesamt-Eisen mit $Na_2S_2O_3$ oder $SnCl_2$.

Die Komplexmethode mit Weinsäure liefert genauere Resultate und ist in der Hand Ungeübter leichter auszuführen.

Berechnungsbeispiel.

I. Man löst das feste Gemisch in einer $Na_2S_2O_3$-Lösung bekannten Gehaltes und filtriert vom Unlöslichen ab. Das Filtrat enthält alles $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in Form von $Fe^{\cdot\cdot}$, und den Überschuß an S_2O_3''. Durch Bestimmung des überschüssigen S_2O_3-Ions erhält man das gesamte Eisen(II)-Ion, was auf potentiometrischem Wege mit $FeCl_3$ geschehen muß.

a = vorgelegte 0,1 n Thiosulfatlösung in ml,

b = verbrauchte 0,1 n $FeCl_3$-Lösung ($2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$),
$(a-b) \cdot 5{,}584$ = mg $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Das jetzt in der Lösung enthaltene Eisen(II)-Ion wird potentiometrisch mit Bromat bestimmt und liefert das Eisen(II)-Ion.

c = verbrauchte 0,1 n $KBrO_3$ Lösung in ml,

$a = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + b \qquad Fe^{\cdot\cdot} + a = c \qquad Fe^{\cdot\cdot} = c - a$
$Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} + b = c \cdot 5{,}584$ mg $Fe^{\cdot\cdot}$.

Beim Arbeiten nach der Weinsäure-Methode ändert sich im Berechnungsbeispiel nur der Teil I.

a) Die erste Titration mit $SnCl_2$ ($2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) ergibt $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

b) Die zweite Titration mit $SnCl_2$ nach der Aufoxydation mit $KMnO_4$ ergibt die Summe von $Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.
$b - a = Fe^{\cdot\cdot}$.

---

[1] Collenberg, O. u. K. Sandved: Z. anorg. Chem. **149**, 191 (1925); vgl. diese Z. **72**, 53 (1927).

II. Den Filterrückstand von I versetzt man mit $FeCl_3$ (unbestimmter Menge), wodurch das metallische Eisen gelöst wird. $Fe + 2\ Fe^{\cdots} = 3\ Fe^{\cdot\cdot}$. Das entstandene Eisen(II)-Ion wird potentiometrisch mit $KBrO_3$ titriert.

d = verbrauchte 0,1 n $KBrO_3$-Lösung

$\frac{1}{3}$ d · 5,584 = mg Fe.

Man filtriert den Rückstand ab, das Filtrat wird verworfen.

III. Den Rückstand von II. ($FeO \cdot Fe_2O_3$) löst man in Salzsäure und bestimmt die beiden Oxyde wie üblich titrimetrisch oder potentiometrisch.

Professor Dr. Bernhard Neumann,
Organisch-chemisches Institut der Bergakademie,
(10a) Freiberg/Sa., Agricolastr. 1.

Aus dem Privatlaboratorium von Dr. B. Stempel, Essen-Steele.

Nachweis von Glycerin durch Kondensation mit Aminobenzol zum Chinolin.

Von

Bernhard Stempel.

(Eingegangen am 31. August 1948.)

Wie Versuche ergaben, kann Glycerin in Anlehnung an die Skraupsche Chinolinsynthese einwandfrei nachgewiesen werden.

Nach Skraup wird aromatisches Amin mit freier ortho-Stellung mit Glycerin, Schwefelsäure und einem aromatischen Nitrokörper erhitzt. Die Schwefelsäure bildet aus Glycerin unter Wasserabspaltung Acrolein. Dieses vereinigt sich mit dem Amin zu einem Dihydrochinolinkörper, der durch zugesetzte Nitroverbindung zum Chinolin dehydriert wird.

Wendet man einen Überschuß an Amin und Nitrokörper an, so läßt sich Glycerin fast quantitativ in Chinolin überführen. Durch Titration des gebildeten Chinolins mit 0,1 n Lauge unter Anwendung des Mischindikators Dimethylgelb-Methylenblau[1] ($p_T = 3{,}25$) ergibt sich, daß über 90% des Glycerins in Chinolin übergeführt werden. Nicht umgesetztes Amin wird diazotiert und durch Überführung in Phenol eliminiert. Der Nachweis des

[1] Kolthoff, M. J.: Die Maßanalyse, Bd. II, S. 64 (1928).

aus alkalischer Lösung abdestillierten Chinolins erfolgt durch Kaliumquecksilberjodidlösung. Wie Versuche zeigten, genügt zur Durchführung der exothermen Reaktion kurzes Erhitzen auf etwa 130° C. Ein Abdestillieren des unveränderten Nitrobenzols ist nicht erforderlich, da dieses nicht mit Kaliumquecksilberjodidlösung reagiert. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt 1:10000.

Ausführung.

5–10 ml der zu prüfenden Lösung werden in einem Schälchen nach Zusatz von 0,5 ml Anilin, 0,5 ml Nitrobenzol und 1 ml konz. Schwefelsäure auf dem Sandbade bei etwa 130° C zur Sirupdicke eingedampft. Das Reaktionsprodukt spült man mit etwa 50 ml Wasser in einen Langhals-Rundkolben von 250 bis 500 ml Inhalt und versetzt nach dem Abkühlen tropfenweise mit 20 ml 5%iger Natriumnitritlösung. Nunmehr erwärmt man den Kolben ½ Stunde auf dem Dampfbade. Nach dem Abkühlen destilliert man nach Zugabe von 5 g Natriumhydroxyd und 30 g Natriumchlorid durch Wasserdampf etwa 30 ml ab. Das Destillat wird mit einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade auf etwa 5 ml eingedampft. In Anwesenheit von Chinolin entsteht bei Zugabe von 1 Tropfen Kaliumquecksilberjodidlösung eine weiße Fällung. 1 mg Glycerin ist mit Sicherheit nachzuweisen.

Dipl.-Chem. Dr. B. Stempel, (22a) Essen-Steele, Am Deimelsberg 34.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der BASF Ludwigshafen a. Rh.

Über den Nachweis und die Bestimmung von o-Trikresylphosphat bzw. o-Kresol in technischem Trikresylphosphat und Bedarfsgegenständen aus weichgemachten Kunststoffen.

Von

Bernhard Wurzschmitt.

(Eingegangen am 10. März 1949.)

Nach E. Gross und A. Grosse[1] ist das Tri-o-trikresylphosphat

$$O = P \begin{matrix} -O-C_6H_4-CH_3\ (o) \\ -O-C_6H_4-CH_3\ (o) \\ -O-C_6H_4-CH_3\ (o) \end{matrix}$$

im Gegensatz zu der entsprechenden m- und p-Verbindung als sehr giftige Substanz anzusehen. Zwar nicht sie selbst, sondern ein technisches Gemisch

[1] Naunyn-Schmiedebergs Archiv exp. Pathol. u. Pharmakol. 168, 473 (1932).

aller bei der Veresterung eines technischen Kresolgemisches mit Phosphorsäure entstehenden Ester wird unter dem Namen „Technisches Trikresylphosphat" oder auch kurz „Trikresylphosphat" (jetzt meist abgekürzt TKP) für viele technische Zwecke verwendet, so z. B. bis in die letzte Zeit auch als Weichmacher für Polyvinylchlorid. Dabei sind, in den meisten Fällen durch seine mißbräuchliche Verwendung, Gesundheitsschädigungen verursacht worden, die ärztlicherseits auf die Anwesenheit von Tri-o-trikresylphosphat im technischen Trikresylphosphat zurückgeführt wurden. Neben diesem sind aber sicher auch noch folgende o-Kresol enthaltende Ester vorhanden:

$$O = P \begin{matrix} -O-C_6H_4-CH_3\ (o)\ (o)\ (o)\ (o)\ (o) \\ -O-C_6H_4-CH_3\ (p)\ (m)\ (p)\ (o)\ (o) \\ -O-C_6H_4-CH_3\ (m)\ (m)\ (p)\ (p)\ (m) \end{matrix} \begin{matrix} \\ \text{neben} \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} (o) \\ (o) \\ (o). \end{matrix}$$

Es ist Aufgabe der Pharmakologen bzw. Toxikologen, deren Giftigkeit noch zu untersuchen. Dem Analytiker dagegen obliegt es, den Gehalt an diesen 6 o-Trikresylphosphaten festzustellen. Charakteristische Einzelreaktionen fehlen ihnen. Es handelt sich um Ester, die in saurer Lösung nur unter Druck und mit Alkalien nur sehr schwer verseifbar sind, wobei der o-Kresylrest am schwersten abgespalten wird. Bei der alkalischen Verseifung entstehen Alkaliphosphate und die entsprechenden Alkalikresolate, auf die der Analytiker den Nachweis von Trikresylphosphaten stützen kann. So hat z. B. E. TSCHIRCH[1] über die qualitative Prüfung von Speiseölen auf Trikresylphosphat berichtet. Wir haben im Jahre 1944 der Chemiker-Zeitung eine kurze Arbeit über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung von Trikresylphosphat in Ölen und Speisefetten eingesandt, die aber nicht mehr zum Abdruck gelangte. Sie sei deshalb hier kurz angeführt:

1. *Qualitativer Nachweis von Trikresylphosphat:* Etwa 0,2–0,3 g des zu prüfenden Öles oder Fettes werden in einem Reagensglas von etwa 15 mm lichter Weite mit etwa 6 ml Äthylglykol (Äthylenglykolmonoäthyläther : $OH \cdot CH_2 - CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$) und etwa 0,5 g festem Natrium- oder Kaliumhydroxyd versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch starkes Schütteln sorgt man dafür, daß das Alkalihydroxyd sich löst und die Lösung möglichst lange homogen bleibt. Man prüft mit rotem Lackmuspapier, ob die Verseifungslösung auch stark alkalisch reagiert. Die entweichenden Äthylglykoldämpfe zündet man am oberen Ende des Reagensglases an und läßt sie abbrennen. Man kocht nicht zu lebhaft, damit die Verseifung einige Minuten dauert und vollständig wird. Nach einiger Zeit scheiden sich feste weiße Krusten aus. Man kann vorsichtig dann noch etwas weiter erhitzen, muß aber darauf achten, daß keine Krackung des Reagensglasinhaltes erfolgt. Man nimmt dann das Reagensglas aus der Flamme, bläst die Äthylglykolflamme aus und läßt etwas abkühlen. Hierauf gibt man etwa 2–3 ml Wasser zu, erhitzt erneut, solange am oberen Ende des Reagensglases die Äthylglykoldämpfe noch brennen und wiederholt dieses Verfahren noch einmal. Nun kühlt

[1] Chem. Ztg. 68, 125 (1944).

man ab, gibt etwa 5–10 ml destilliertes Wasser zu und erwärmt bis zur Auflösung kurz zum Sieden. Die erkaltete Lösung teilt man in 3 Teile. Den einen Teil säuert man mit verdünnter Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion an und erwärmt zum Sieden. Hat das Öl oder das Fett Trikresylphosphat enthalten, tritt dabei sofort der charakteristische, deutlich wahrnehmbare Geruch nach Kresol auf. Den zweiten Teil säuert man ebenfalls mit Schwefelsäure an, kocht kurz auf, kühlt ab und filtriert von den ausgeschiedenen Fettsäuren und gegebenenfalls Kresolen ab. Das Filtrat wird in üblicher Weise mit Ammoniumnitrat versetzt, auf 60–70° C erwärmt und mit Ammoniummolybdatlösung nach Woy[1] auf die Anwesenheit von Phosphorsäure geprüft (gelber Niederschlag). Zum dritten Teil gibt man einige Tropfen einer wässerigen salzsauren, mit Natriumacetat versetzten Lösung von diazotiertem Paranitranilin. Hatte die Probe Trikresylphosphat enthalten, so entsteht sofort eine tiefrote Färbung. Man muß bei der Ausführung dieser Probe darauf achten, daß das Reaktionsgemisch nicht sauer wird, sondern schwach alkalisch bleibt. Statt des diazotierten Paranitranilins kann man sich mit besonderem Vorteil auch der wässerigen Lösung eines haltbaren, festen Diazosalzes z. B. des Echtrotsalzes AL bedienen, die von der *Naphthol-Chemie*, Offenbach a. M., geliefert wird. In diesem Fall stumpft man die vorhandene Schwefelsäure durch Zugabe von Magnesiumoxyd im Überschuß auf einen p_H-Wert von etwa 8,6 ab, bei dem dieses Salz seine größte Kupplungsenergie hat. Man kann auch Echtscharlachsalz GG verwenden, wobei man dann der Lösung vorher Natriumacetat zusetzt. Man kann auf diese Weise noch hundertstel Prozente Trikresylphosphat in Speiseölen oder Speisefetten nachweisen. Gegebenenfalls führt man genau in derselben Weise einen Vergleichsversuch mit einem trikresylphosphatfreien Öl durch. Der Nachweis von Phosphorsäure allein beweist nicht die Anwesenheit von Trikresylphosphat, da die Phosphorsäure auch aus im Öl oder Fett enthaltenen Phosphatiden stammen kann.

2. *Quantitative Bestimmung von Trikresylphosphat*: Man verseift 5 g der Probe durch 2 Stunden langes Kochen mit 10 g gepulvertem Kalium- oder Natriumhydroxyd und 100 ml Äthylglykol am Rückflußkühler. Durch Verseifen mit äthylalkoholischer Kalilauge wird Trikresylphosphat nur unvollständig verseift. Bei dem wesentlich höheren Siedepunkt der äthylglykolischen Kalilauge findet aber praktisch vollständige Verseifung statt. Nach der Verseifung entfernt man den Rückflußkühler und destilliert am absteigenden Kühler den größten Teil des Äthylglykols ab, wobei man Krackung des Kolbeninhaltes vermeidet. Unter Kühlung säuert man den Kolbeninhalt mit Schwefelsäure an und bläst die in Freiheit gesetzten Kresole mit Wasserdampf ab. Sie werden in Natronlauge aufgefangen, aus ihr nach beendeter Destillation mit Schwefelsäure frei gemacht und in Äther aufgenommen. Dem Äther werden sie durch alkalische Extraktion entzogen und dann in üblicher Weise sauer durch Bromierung bestimmt, wobei man in der Berechnung ein etwa gleichteiliges Gemisch von Ortho-, Para- und Meta-Kresol zugrunde legt. Der Destillationsrückstand wird angesäuert, ausgeäthert und im Sauerwasser die Phosphorsäure entweder maßanalytisch nach vorheriger Fällung nach Woy[2] oder gravimetrisch durch Fällung als Ammonium-Magnesium-Phosphat bestimmt.

Sowohl die Methode von Tschirch, als auch die eben beschriebene sind aber nicht spezifisch für einen Gehalt des technischen Trikresylphosphats

[1] 7 g Ammoniummolybdat werden in 50 ml destillierten Wassers gelöst, 12 ml Salpetersäure (D 1,4) und 7 g Ammoniumnitrat zugesetzt und das Ganze wird mit destilliertem Wasser zu 100 ml aufgefüllt.

[2] Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, II. Bd., 11. Aufl. S. 506 (1939); vgl. diese Z. **49**, 2 (1910); **102**, 233 (1935).

an o-Kresol enthaltenden Estern. Die Überschrift auf Seite 50 des Mitteilungsblattes der GDCh – Fachgruppe Lebensmittelchemie Nr. 8/9/10 (1948): „Nachweis von o-Trikresylphosphat" ist deshalb falsch und muß richtig lauten: „Nachweis von Trikresylphosphat."

Ein rascher und sicherer Nachweis und eine Bestimmungsmethode für den Gehalt des technischen Trikresylphosphats an o-kresolhaltigen Isomeren fehlten bis jetzt. Solange das technische Trikresylphosphat regelmäßig einen gewissen Gehalt an o-Kresolisomeren aufweist, kann man sich zur Not mit den bisher vorhandenen Methoden begnügen. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, daß es der Industrie in absehbarer Zeit gelingen wird, ein von o-Estern freies Trikresylphosphat herzustellen. Gegen dessen Verwendung zur Herstellung von Bedarfsgegenständen aus Weich-Igelit wäre dann nichts einzuwenden. Um aber dann einwandfrei prüfen zu können, ob z. B. in einem Weich-Igelitartikel als Weichmacher ein o-kresolesterfreies (ungiftiges) oder ein o-kresolesterhaltiges (giftiges) Trikresylphosphat verwendet wurde, ist eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung der o-Kresolester im Trikresylphosphat unbedingt erforderlich. Dieses Verfahren könnte sich natürlich nur auf den Nachweis des bei der Verseifung neben m- und p-Kresol entstehenden o-Kresols gründen. Beim Studium der Literatur stellten wir fest, daß O. DÖBNER[1] gefunden hatte, daß Benzotrichlorid mit Phenolen, und zwar nur mit solchen, die in p-Stellung zum Hydroxyl nicht substituiert sind, Benzeine gibt, Triphenylmethanfarbstoffe, die in saurer Lösung eine andere Farbe als in alkalischer aufweisen. Diese Reaktion war jedoch für unsere Zwecke nicht brauchbar, da o- und m-Kresol in gleicher Weise reagieren. H. MELZER[2] beschrieb einen wechselseitigen Nachweis von Phenol und Benzaldehyd mit einer Nachweisgrenze von 0,0005 g. In MERCKS Reagenzien-Verzeichnis (1939) ist die Reaktion nach MELZER auf Phenol (Phenole) wie folgt beschrieben:

„Zu 1 ml der zu prüfenden Lösung gibt man 2 ml Schwefelsäure und einige Tropfen Benzaldehyd und kocht einmal auf. Bei Gegenwart von Phenol bildet sich eine rote harzige Abscheidung. Verdünnt man mit 10 ml Wasser und gibt 20 ml Kalilauge zu, so erhält man eine violettblaue Mischung."

Diese Reaktion ist von A. GRONOVER[3] zur Identifizierung des Phenols und des o-Kresols angeführt worden. Wir haben diese Reaktion zu einem einwandfreien und verhältnismäßig raschen Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von o-Kresolestern im technischen Trikresylphosphat und in damit weichgemachten Kunststoffgegenständen ausgearbeitet. Dazu mußten vor allen Dingen die optimalen Bedingungen ausprobiert

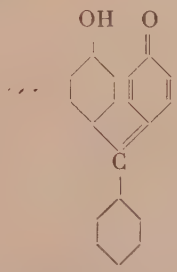
---

[1] Ann. Chem. **217**, 223 (1882) u. **257**, 56 (1890).

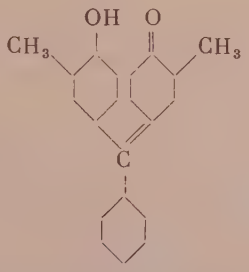
[2] Diese Z. **37**, 345 (1898).

[3] BÖMER, A., A. JUCKENACK u. J. TILLMANNS: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. II, 2, Verlag von Julius Springer, Berlin 1935.

und festgelegt werden, unter denen sich 1 Mol Benzaldehyd und 2 Mol o-Kresol unter Wasseraustritt zum Benzeinfarbstoff kondensieren, ohne daß m-Kresol mitreagiert. p-Kresol reagiert nicht, weil die p-Stellung zum Hydroxyl in ihm durch die Methylgruppe blockiert ist. Phenol gibt bei dieser Reaktion Benzaurin:



mit o-Kresol entsteht der entsprechende Benzeinfarbstoff:



Die freien Verbindungen sind gelb bzw. gelbrot, die Alkalisalze violett bis blauviolett. Wir haben bis jetzt noch kein Trikresylphosphat in Händen gehabt, das Phenol enthielt, so daß die Farbreaktion unbedenklich auf o-Kresol ausgewertet werden kann. An reinem o-Kresol haben wir zunächst festgestellt, daß sich zur Kondensation am besten eine Schwefelsäure von 75 Gewichtsprozent und eine Kondensationstemperatur von 140° C eignen. Wir führten die Reaktion in folgender Weise aus:

1 Tropfen o-Kresol wird in einem Reagensglas von etwa 15 mm lichter Weite mit 1–2 Tropfen frisch destilliertem Benzaldehyd und 10–12 Tropfen der 75%igen Schwefelsäure versetzt, kurz geschüttelt und in einem Öl- oder Luftbad oder Trockenschrank einige Minuten auf 140° C gehalten. Dann kühlt man ab, gibt etwa 5 ml destilliertes Wasser zu, schüttelt und gießt die wässerige saure Lösung von dem ausgeschiedenen Harz ab. Man kann auch so verfahren, daß man das Wasser nicht abschüttet, sondern das wässerige Reaktionsgemisch samt dem gebildeten Harz in einem kleinen Scheidetrichter zweimal mit Äther kräftig ausschüttelt (wobei das Harz sich zum größten Teil löst), die Ätherschichten vereinigt, den Äther ver-

dampft und den bei Anwesenheit von o-Kresol blutroten Rückstand in etwa 10 ml Methanol löst. Mit dieser Methanollösung verfährt man dann wie weiter unten beschrieben. Man übergießt das Harz nochmals mit destilliertem Wasser und schüttet wiederum das Wasser gut ab. Nunmehr löst man das Harz in etwa 10 ml Methanol, gegebenenfalls unter Erwärmen. Man erhält eine rotorange Lösung, die man in 2 Teile teilt. Den einen Teil säuert man mit Schwefelsäure an, den anderen macht man mit Natronlauge alkalisch. Die saure Lösung färbt sich hierauf rot, die alkalische blauviolett. Reines p-Kresol und reines m-Kresol geben unter diesen Bedingungen diese charakteristische Farbreaktion nicht. Hat man technische Kresolgemische bis zu einem Gehalt von etwa 10% o-Kresol, so kann man genau so verfahren. Bei geringerem o-Kresolgehalt verwendet man eine entsprechend größere Anzahl Tropfen Kresolgemisch und Benzaldehyd und erhöht auch die Schwefelsäuremenge entsprechend. Es ist zweckmäßig, etwa die doppelte bis dreifache Volumenmenge Schwefelsäure anzuwenden, als das Volumen der Kresol- und Benzaldehyd-Mischung beträgt. Außerdem verlängert man in diesem Falle die Kondensationszeit auf etwa ¼ bis ½ Stunde. Über 145° C soll die Temperatur nicht steigen, weil sonst die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich geringer wird bzw. diese bei kleinen o-Kresolgehalten ganz ausbleibt. Unter Anwendung von 10 bzw. 20 Tropfen Kresolgemisch und ebenso vielen Tropfen Benzaldehyd und 2–5 ml Schwefelsäure läßt sich ein Gehalt von 0,5% o-Kresol in einem technischen Kresolgemisch noch ohne weiteres nachweisen. Durch Verwendung noch größerer Einwaagen wird man vermutlich mit der Nachweisgrenze noch weiter hinunterkommen, doch ist es unter Umständen dann vorteilhafter, durch Destillation einer größeren Menge des Kresolgemisches über eine gute Kolonne das o-Kresol im Vorlauf bis etwa 191° C anzureichern und mit diesem Vorlauf die Prüfung durchzuführen.

Handelt es sich darum, in einem weichgemachten Kunststoffgegenstand nachzuweisen, ob

1. Trikresylphosphat überhaupt vorhanden ist und
2. dieses o-Ester enthält,

so verfährt man in folgender Weise:

1–2 g Folie (man kann natürlich auch mehr anwenden) werden mit der Schere möglichst fein zerschnitten und mit etwa 10–15 ml Äther in einem verschlossenen ERLENMEYER-Kolben über Nacht stehengelassen. Am anderen Morgen gießt man den Äther in eine Abdampfschale ab, übergießt die Kunststoffstückchen noch einmal mit 10 ml frischem Äther, schüttelt und läßt verschlossen noch einmal 1 Stunde stehen. Man gießt auch diesen zweiten Äther in die Abdampfschale und dampft ihn auf dem Wasserbad ab. Die in dem Kunststoff ursprünglich enthalten gewesenen Weichmacher, meist öliger Beschaffenheit, werden nun mit einigen Milli-

metern Äther in ein Reagensglas von 15 mm lichter Weite übergespült, worauf man den Äther im Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird mit 4–5 ml Glykolmonoäthyläther vom Siedepunkt 134° C übergossen und festes, gepulvertes Natrium- oder Kaliumhydroxyd (auch in Plätzchen- oder Schuppenform) zugegeben. Da man damit rechnen muß, daß der gesamte Weichmacher aus Trikresylphosphat besteht und man zur quantitativen Verseifung und um alles abgespaltene Kresol als Alkalikresolat unflüchtig zu binden rund die 1½–2fache Menge Alkalihydroxyd benötigt, muß man sich bei dessen Zugabe etwas nach der geschätzen Menge Ätherrückstand richten. Nun verseift man in der oben schon beschriebenen Art und Weise. Nach beendeter Verseifung kühlt man ab, gibt etwa 5 ml Wasser zu, erwärmt bis zur Lösung, kühlt wiederum ab und überzeugt sich, daß vollständige Lösung eingetreten ist. Der Inhalt des Reagensglases wird nun in ein kleines Scheidetrichterchen übergeführt und 1–2mal mit Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge enthalten in Lösung gegangene Anteile aus den Kunststoffen, die die spätere Farbreaktion stören würden. Sie werden verworfen. Der wässerig-alkalische Inhalt des Scheidetrichterchens wird nun, gegebenenfalls unter Kühlung mit 50%iger Schwefelsäure deutlich sauer gestellt. Hatte der untersuchte Kunststoffgegenstand Trikresylphosphat oder Kresolester anderer Säuren in nennenswerten Mengen enthalten, so riecht die angesäuerte Lösung stark nach Kresol. Meist scheidet sich dieses auch als Öl auf der Oberfläche der Lösung ab. Man schüttelt die saure Lösung dreimal mit je 10 ml Äther aus, vereinigt die Ätherauszüge in einem weiten Reagensglas von etwa 25–30 mm lichter Weite und verdampft den Äther vorsichtig im Wasserbad. Die ausgeätherte, saure, wässerige Lösung wird durch kurzes Aufkochen von dem gelösten Äther befreit und auf übliche Weise auf die Anwesenheit von PO_4-Ion geprüft. Nur wenn diese Prüfung stark positiv ausfällt, kann der Kunststoffgegenstand Trikresylphosphat enthalten. Fällt sie negativ aus, erübrigt sich die weitere Prüfung. Bei ihr können zwar Kresole gefunden werden; diese waren dann aber nicht ursprünglich als Phosphorsäureester vorhanden gewesen. Um Zeit und Arbeit zu sparen, kann man natürlich auch mit einem kleinen Stückchen des ursprünglichen Kunststoffgegenstandes eine übliche Oxydationsschmelze durchführen und diese auf einen Gehalt an PO_4-Ion prüfen. Ist PO_4-Ion nicht vorhanden, erübrigt sich jede weitere Untersuchung. War jedoch die PO_4-Ion-Reaktion stark positiv, so setzt man zu dem die Kresole enthaltenden Ätherrückstand in dem weiten Reagensglas etwa dieselbe Menge Benzaldehyd und die oben angegebene Menge Schwefelsäure zu und verfährt im übrigen wie oben schon beschrieben. Positiver Ausfall der Farbreaktion, also rotgefärbte saure und blauviolett gefärbte alkalische Lösung, beweist die Anwesenheit von o-Kresol und damit im Verein mit der positiven PO_4-Ion-Reaktion die Giftigkeit des als Weichmacher verwendeten Trikresylphosphats.

Wir haben weiter gefunden, daß auch Salicylaldehyd und Cyclohexanon mit o-Kresol unter der kondensierenden Wirkung von 75%iger Schwefelsäure zu ähnlichen Farbstoffen reagieren, und zwar schon bei Wasserbadtemperatur außerordentlich rasch und intensiv; leider gibt aber nicht nur Phenol, sondern auch m-Kresol dieselbe Reaktion. Man kann sie deshalb nicht zur Bestimmung von o-Kresol neben den anderen Kresolen verwenden, aber man kann sie in dem eingangs gegebenen qualitativen Nachweis für Trikresylphosphat sehr praktisch an Stelle der Kuppelungsreaktion mit Diazoverbindungen gebrauchen. Zu diesem Zweck säuert man auch den 3. zu dieser Prüfung verwendeten Teil der Verseifungslösung mit Schwefelsäure an, äthert die ausgeschiedenen Kresole aus, verdampft den Äther in einem Reagensglas und setzt entweder die entsprechende Menge Salicylaldehyd oder Cyclohexanon und 75%ige Schwefelsäure zu und erhitzt kurze Zeit im siedenden Wasserbad. Eine intensive Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Kresolen an. Bei Salicylaldehyd schlägt die Farbe nach Zusatz von Alkali in Blauviolett, bei Cyclohexanon meist in ein Blaugrün oder Gelb um. An Stelle von Benzaldehyd kann man auch Phthalsäureanhydrid zur Farbstoffbildung verwenden. o-Kresol reagiert mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur in einigen Minuten, wobei eine intensiv rotviolette Färbung auftritt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet diese Färbung, wobei sich die Lösung meist milchig trübt. Beim Alkalischmachen der Lösung schlägt das gebildete Kresolphthalein nach Rotviolett um. p-Kresol gibt diese Reaktion nicht; m-Kresol erst bei wesentlich höheren Temperaturen.

Entsprechend unseren Befunden beim o-Kresol-Nachweis in Kresolgemischen läßt die Reaktion einen o-Kresolgehalt im Trikresylphosphat von 0,5% noch sicher und einwandfrei erkennen. Man muß dann nur entsprechend größere Mengen Kunststoff mit Äther extrahieren. Alle unsere Versuche, die Extraktion über Nacht durch eine kürzere Extraktion mit den verschiedensten Lösungsmitteln in der Wärme zu ersetzen, führten zu einem absoluten Mißerfolg. Man löst dann erhebliche Mengen Polyvinylchlorid mit. Anscheinend reagieren diese bei der alkalischen Verseifung mit den hierbei abgespaltenen Kresolen unter Bildung nicht mehr kresolischer Verbindungen. Jedenfalls gelang es auf diese Weise nie, nach der Verseifung Kresole zu isolieren und nachzuweisen. Will man den o-Kresolgehalt quantitativ erfassen, so arbeitet man am besten mit Vergleichslösungen bekannten o-Kresolgehalts in Serienversuchen, die man natürlich dann alle in genau der gleichen Weise ansetzen und aufarbeiten muß, oder man stellt fest, bei welcher Menge des über Nacht aus den Kunststoffen erhaltenen Extraktes die Reaktion eben gerade noch positiv ausfällt. In dieser Ätherlösung sind dann 0,0005 g o-Kresol enthalten und man kann daraus dann errechnen, wieviel Prozent o-Kresol der Kunststoffgegenstand enthält.

Das zum Verseifen benutzte Äthylglykol gibt in technischem Zustande mit Natronlauge gekocht eine starke Braunfärbung, die die weiteren Reaktionen stört. Es muß deshalb vorher folgender Reinigung unterzogen werden:

Man gibt zu einem Liter technischem Äthylglykol, das sich in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler befindet, etwa 10 g metallisches Natrium und kocht etwa 3 Stunden. Dann wird abdestilliert. Man prüft eine kleine Menge des übergehenden Destillats rechtzeitig mit einem kleinen Stückchen metallischem Natrium, ob es farblos bleibt. Tritt noch Braunfärbung ein, so muß vor weiterer Destillation erneut unter Zusatz von metallischem Natrium am Rückflußkühler gekocht werden. Nur ein Äthylglykol, das beim Erhitzen mit festem Ätzkali farblos bleibt, ist brauchbar.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von o-Kresol im Gemisch mit m- und p-Kresol beschrieben. Sie beruht auf der Benzeinbildung, die o-Kresol im Gegensatz zu p- und m-Kresol beim Erhitzen mit Benzaldehyd und 75%iger Schwefelsäure auf 140° C gibt. Das gebildete Benzein ist in saurer Lösung rot, in alkalischer blauviolett.

2. Verseift man technisches Trikresylphosphat mit Natronlauge und Äthylglykol und unterwirft man die dabei abgespalteten und isolierten Kresole der Prüfung nach 1., so gestattet die Methode auch den Nachweis und die quantitative Bestimmung von o-Kresol-Phosphorsäureestern im Trikresylphosphat.

3. Es wird beschrieben, wie sich die Methoden nach 1. und 2. zum Nachweis und zur Bestimmung von o-Kresol-Phosphorsäureestern in weichgemachten Kunststoffgegenständen benutzen lassen.

4. o- und m-Kresol geben sehr leicht Benzeinbildung auch mit Salicylaldehyd bzw. Cyclohexanon und Schwefelsäure schon bei Wasserbadtemperatur. Diese Reaktion kann deshalb zum Nachweis dieser Kresole benutzt werden.

5. Der Nachweis kann auch über die Kresolphthaleinbildung geführt werden.

Dipl.-Chem. Dr. phil. B. Wurzschmitt (22b) Ludwigshafen a. Rh.
BASF, Untersuchungslaboratorium.

Notiz.

Die Arbeit **Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen** von Dr. B. Wurzschmitt (diese Z. **128**, 549 (1948)) stammt aus dem vom Verfasser geleiteten Untersuchungslaboratorium der BASF, Ludwigshafen a. Rh. – Diese Mitteilung erfolgt auf Wunsch des Verfassers.

Aus der Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt Frankfurt a. M.

Eine Möglichkeit zur Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und anderen pflanzlichen Wirkstoffen auf Grund einer einfachen Farbreaktion.

Von

Ernst Kröller.

(Eingegangen am 4. August 1948.)

Bei der Ausmittlung der Gifte ist es oft von großem Wert, durch eine einfache Vorprobe die Zahl der möglichen Stoffe weitestgehend einzuschränken, um dann mit dem größten Teil der Substanz die eigentlichen charakteristischen Identifizierungsreaktionen ausführen zu können. Für die Vorproben dienen neben Fällungsreaktionen und einigen weniger charakteristischen Umsetzungen vor allem die Farbreaktionen der Alkaloide mit Molybdän-, Vanadin- und Selenschwefelsäure. Die für die Durchführung dieser Reaktionen notwendigen Chemikalien (Molybdän-, Vanadin- und Selenverbindungen) sind aber heute schwer zu beschaffen. Außerdem weisen die Reaktionen verschiedene Mängel auf, die ihren Wert einschränken: Durch die stark wasserentziehende und verkohlende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure, besonders in der Wärme, werden viele kompliziert gebaute Wirkstoffe unter Braunfärbung zerstört und die Farbreaktionen bleiben aus. Spuren von schwer abtrennbaren Begleitstoffen reduzieren das Molybdän der Molybdänschwefelsäure zu Molybdänblau oder scheiden aus der Selenschwefelsäure rotes Selen ab, wodurch die eigentlichen Farbreaktionen überdeckt und gestört werden. Schließlich müssen die Reagenslösungen meist frisch angesetzt werden, weil sie sich sehr leicht unter Verfärbung zersetzen und unbrauchbar werden.

Es wurde daher versucht, ein Reagens zu finden, das mit den Alkaloiden und Wirkstoffen möglichst charakteristische Farbreaktionen liefert, ohne die beschriebenen Mängel aufzuweisen. Das Reagens ergab sich, als man an Stelle der konzentrierten Schwefelsäure 70%ige Überchlorsäure benutzte und in dieser Kaliumperrhenat als Oxydationsmittel löste. Es tritt sofort Umsetzung in Kaliumperchlorat und Perrheniumsäure ein, die stark oxydierend wirkt. Alkaloide oder deren Lösungen geben mit dem Reagens kräftige, sehr beständige Färbungen, die für eine große Anzahl dieser Stoffe sehr charakteristisch sind. Bei der Ausführung der Reaktion hat sich folgende Arbeitsvorschrift gut bewährt:

Arbeitsvorschrift:

a) *Die Überchlorsäure-Perrhenat-Reagenslösung:* In 100 ml 70%iger Überchlorsäure (p. a.) wird unter Erwärmen 0,1 g Kaliumperrhenat gelöst. Alsdann wird die Lösung gut abgekühlt und einige Stunden stehengelassen. Das sich hierbei abscheidende Kaliumperchlorat setzt sich am Boden des Gefäßes gut ab und die klare Reagenslösung kann vorsichtig abgegossen werden. Diese farblose wasserklare Lösung kann in gut verschlossener Flasche beliebig lange unverändert aufbewahrt werden, wobei sogar ein längeres Erhitzen keine Veränderung hervorruft.

b) *Ausführung der Reaktion:* Ein kleiner Teil des gereinigten, durch völliges Abdunsten vom Lösungsmittel befreiten Giftes wird in einem Mikro-Reagensglas oder auf einem kleinen Uhrglase bzw. in einer Porzellanschale in 1–2 Tropfen 70%iger Überchlorsäure gelöst und mit 1–2 Tropfen Reagenslösung versetzt. Die auftretende Farbreaktion wird zunächst etwa 5 Min. lang in der Kälte gegen einen weißen Untergrund beobachtet, dann wird kurz über der Sparflamme des Bunsenbrenners erhitzt und die hierbei auftretende Farbänderung bzw. Färbung beobachtet. Aus der folgenden Zusammenstellung der einzelnen Farbreaktionen läßt sich dann die Substanz ermitteln bzw. ihre Gruppenzugehörigkeit feststellen.

Zusammenstellung der Farbreaktionen der gebräuchlichsten Alkaloide, Wirkstoffe und Arzneimittel mit Überchlorsäure-Perrhenat-Reagens.

Substanz	Färbung in der Kälte	Färbung beim Erhitzen
	A. Alkaloide.	
Aconitin . . .	farblos	rotbraun
Apomorphin .	violett	braun
Arecolin . . .	violett	schwach hellgelb
Atropin . . .	farblos	schwarzbraun
Berberin . . .	gelb → violett	rotbraun
Boldin	dunkelblau → braun	dunkelbraun
Brucin	himbeerrot	rot-orange
Chinin	farblos	orange
Chelidonin . .	hellgelb	grün → braun
Colchicin . . .	goldgelb	weinrot
Codein	farblos	grünlich → violettrot → braun
Cinchonin . . .	farblos, blaue Fluoreszenz	hellgelb
Cocain	farblos	gelb
Coniin	farblos	farblos
Cotarnin . . .	hellgelb	orange → hellrot → kirschrot
Dilaudid . . .	farblos	bräunlichgelb
Dicodid . . .	hellgelb	orange
Dionin	gelbgrün → dunkelgrün → schwarzgrün	dunkelviolettblau → braun
Ephedrin . . .	farblos	goldgelb → rot
Ergoclavin . .	gelb → kaffeebraun	schwarzbraun
Emetin	hellbraun	dunkelrot → braun
Guvacin . . .	farblos	farblos
Hordenin . . .	farblos	dunkelolivbraun
Hyoscyamin . .	farblos	rosa → hellbraun → dunkelgelbbraun

Substanz	Färbung in der Kälte	Färbung beim Erhitzen
Heroin	hellgelb	braun → gelb → schwarz
Hydrastin	farblos	kirschrot
Harmin	hellgelb	dunkelgelb → violettbraun
Laudanon	gelb → grüngelb → hellbraun	violettbraun
Lobelin	gelblich	dunkelrotbraun
Morphin	hellgrün → oliv	braun
Mescalin	olivgrün → braungrün	dunkelrot
Narcein	gelb → olivgrün → blaugrün	dunkelblau → rotbraun
Narcotin	braunrot	dunkelkirschrot
Nicotin	farblos	rötlichhellbraun
Papaverin	farblos	rot (grün fluoreszierend) → bräunlichgrün
Pilocarpin	farblos	hellgelb
Paracotin	gelblichgrün	blaugrün → hellblau → hellbraun
Physostigmin	hellgelb	dunkelorange
Piperin	orange → braungelb	schwarz
Solanin	hellrot → rot	dunkelrot → schwarzbraun
Spartein	farblos	farblos
Scopolamin	blattgrün	farblos → schwarz
Strychnin	farblos	kirschrot
Trigonellin	farblos	farblos
Veratrin	gelbgrün fluoreszierend	dunkelkirschrot, grün fluoresz.
Yohimbin	tintenblau	dunkelbraun
B. Wirkstoffe.		
Adrenalin	hellbraun	dunkelbraun
Coffein	schwach gelblich	gelbgrün → farblos
Convallamarin	hellbraun	schwarzbraun
Digitalin	orange → hellrot	violettrot
Digitonin	hellgelb	schwarzbraun
Narcophin	gelb	dunkelrot
Theobromin	farblos	gelbgrün → farblos
Theophyllin	farblos	hellgelbgrün
C. Arzneistoffe (synthetisch).		
Anästhesin	farblos	hellbraun
Eupaverin	farblos	dunkelbraun
Luminal	farblos	hellgelb
Novocain	farblos	farblos
Pantocain	farblos	goldgelb
Phenacetin	farblos	gelb → braun
Veronal	farblos	farblos

Wie diese Zusammenstellung zeigt, gibt das Reagens mit 17 von 61 untersuchten Substanzen charakteristische Farbreaktionen (*Schrägdruck*) und etwa 35 Reaktionen, die für eine weitere Identifizierung herangezogen werden können. Besonders wird auf die Reaktionen des Strychnins und Yo-

himbins verwiesen, die beide mit der empfindlichen und charakteristischen Dichromat-Schwefelsäureprobe violette Färbung ergeben, sich bei der neuen Reaktion aber, wie die Zusammenstellung zeigt, weitestgehend unterscheiden. Auch die verschiedenartigen Färbungen der myridatischen Alkaloide der Atropingruppe (Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin) können zu einer einfachen Unterscheidung herangezogen werden. Weiterhin lassen sich auch die Opiumalkaloide durch ihre verschiedenartigen Färbungen und Farbübergänge gut unterscheiden. Ferner sei auch auf die charakteristischen Färbungen des Digitalins zum Unterschied von anderen herzwirksamen Stoffen verwiesen, die eine rasche und gute Orientierung ermöglichen. Es sei schließlich noch bemerkt, daß synthetische Arzneimittel keine oder nur unbedeutende Färbungen zeigen, so daß die Farbreaktion mit Überchlorsäure-Perrhenat nahezu als spezifisch für pflanzliche Wirkstoffe und ihre nächsten Abkömmlinge angesehen werden kann. Aus Mangel an den erforderlichen Wirkstoffen und Pharmazeutika konnten zunächst nur die in der Zusammenstellung verzeichneten durchgeprüft werden. Nach Durchprüfung weiterer Präparate wird demnächst ein kurzer Bericht der Ergebnisse mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Reagens zur Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und pflanzlichen Wirkstoffen beschrieben, das die Nachteile der seither angewendeten Lösungen weitgehend ausschaltet. Eine Zusammenstellung der hierbei erhaltenen Farbreaktionen der Substanzen zeigt die Anwendbarkeit der Reaktion zur Unterscheidung sonst gleichartig reagierender Alkaloide und zur Ermittlung einzelner schwer erfaßbarer Wirkstoffe.

Dipl.-Chem. Dr. Ernst Kröller, Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt Frankfurt a. M., Platz der Republik 11.

Aus der Ungarischen Chemischen Reichsanstalt und Central-Versuchsstation Budapest
Abteilung: Biochemie und Vitamine.

Die Bestimmung von Carotinoiden mit Vitamin A-Wirkung mittels der chromatographischen Analyse.

Von

Béla Bencze.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 23. August 1948.)

Die Methode der chromatographischen Analyse (Adsorptionsanalyse) ist von dem russischen Botaniker Tswett begründet worden. Er benutzte seine Methode zuerst zum Isolieren von Pflanzenfarbstoffen. Seitdem hat sich das Anwendungsgebiet der Methode ausgebreitet und heute sind wir imstande, die Lösungen der verschiedensten Gemische zu trennen und mikroanalytisch zu bestimmen. Es ist nicht übertrieben zu behaupten, daß in präparativ-chemischer Hinsicht diese Methode den bekannten klassischen Methoden – Destillation, Krystallisation – gleichwertig ist.

Echte Adsorption, auf welcher die chromatographische Methode meist beruht, ist bei Verbindungen anzutreffen, die homöopolare Bindungen enthalten. Der gelöste Stoff wird in diesem Falle an der Oberfläche des Adsorbens gebunden, jedoch geht gleichzeitig keine andere Substanz in Lösung. Der Vorgang unterliegt, wie es H. Freundlich erkannte, der Boedecker-Ostwaldschen Gleichung: $a = k \cdot c^n$, worin a die Menge des adsorbierten Stoffes je Gramm Adsorptionsmittel, c die Konzentration im Gleichgewicht bedeuten soll, k und n sind Konstanten, die letzte ist ein echter Bruch. Es ist zu bemerken, daß auch das Lösungsmittel adsorbiert werden kann und daß in diesem Dreiersystem die Menge adsorbierten Stoffes um so geringer ist, je mehr Lösungsmittel adsorbiert wird.

Es gibt eine große Anzahl von Stoffen, welche aus ihrer Lösung adsorbiert werden können. Als Adsorbens ist im allgemeinen jeder pulverförmige Stoff, dessen Korngröße im Bereich von 1,5 bis 10μ liegt, geeignet. Es ist nötig, daß das Adsorbens in dem Lösungsmittel, aus welchem adsorbiert werden soll, unlöslich ist und mit dem zu adsorbierenden Stoff nicht reagiert.

Unter den mannigfaltigen Stoffen, die sich praktisch bewährt haben, nimmt der *Kohlenstoff* einen besonderen Platz ein, weil er eine sehr geringe Affinität zu Wasser und zu Alkoholen mit kleinem Molekulargewicht besitzt, also ein *hydrophobes* Adsorbens darstellt. Er adsorbiert deshalb ein

und dieselbe Substanz aus Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und Petroläther mit in dieser Reihenfolge abnehmender Intensität. Er bewährt sich vorzüglich für die Adsorption von in Wasser gelösten Stoffen.

In den Molekülen anderer häufig angewendeter Adsorbentien befindet sich Sauerstoff; dementsprechend haben diese eine größere Affinität zu Wasser und zu Lösungsmitteln, die neben wenig Kohlenstoffatomen auch Hydroxylgruppen enthalten. Es sind *hydrophyle* Adsorbentien. In bezug auf Adsorptivität sind sie gleich, nur in der Größe der Adsorptionskraft unterscheiden sie sich. Bezüglich der letzteren ist folgende empirische Reihe aufgestellt worden:

Aluminiumoxyd- und Hydroxyd, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd- und Hydroxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumphosphat, Talkum, Zucker und Inulin.

Die ersten Glieder der Reihe haben die größte Adsorptionskraft, diese wird gegen das Ende der Reihe immer kleiner.

Die Stärke der Adsorptionsbindung hängt, wie schon erwähnt, außer von der Natur des Adsorbens und des zu adsorbierenden Stoffes auch von dem Lösungsmittel ab. Je stärker ein Lösungsmittel gebunden wird, desto mehr aktive Zentren besetzt es und desto mehr verdrängt es die gelösten Stoffe. Diese werden also schwächer gebunden.

Die nachstehende Reihenfolge der Lösungsmittel bedeutet auch, daß

1. die Adsorption des Lösungsmittels bei Verwendung eines hydrophylen Adsorbens zunimmt,
2. die eluierende Wirkung des Lösungsmittels stärker wird,
3. dementsprechend die Adsorption der gelösten Stoffe abnimmt.

Die Reihenfolge der Lösungsmittel ist nach W. Trapp: Petroläther, Pentan, Kohlenstofftetrachlorid, Trichloräthylen, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Äther, Essigester, Aceton, n-Propylalkohol, Äthyl- und Methylalkohol, Wasser, Pyridin.

Adsorbens und Lösungsmittel zusammen bilden das „Adsorptionsmilieu", welches die Größe der Adsorptionskraft bedingt und dementsprechend auch die Reihenfolge von Schichten bei der chromatographischen Analyse, also das Gelingen der Trennung. Ein und dasselbe Adsorptionsmilieu kann auf verschiedene Weise zustande kommen: entweder kombiniert man ein starkes Adsorbens mit einem auch stärker adsorbierbaren Lösungsmittel (Aluminiumoxyd-Äther), oder ein schwaches Adsorbens mit einem kaum adsorbierbaren Lösungsmittel ($CaCO_3$-Petroläther). Bei richtiger Wahl des Lösungsmittels und des Adsorbens kann die Größe der Adsorptionskraft beeinflußt und somit auf den gewünschten Grad gebracht werden.

Das Herauslösen des adsorbierten Stoffes – die *Elution* – erfolgt durch Verwendung einer gut adsorbierbaren Flüssigkeit oder eines Gemisches aus Lösungsmittel und Elutionsmittel. Die Reihenfolge der Elutionsmittel ist

mit jener der Lösungsmittel identisch, nur sind hier die Endglieder die am stärksten eluierenden Flüssigkeiten, daher gilt die Reihenfolge im umgekehrten Sinne. Kohlenstoff bildet jedoch eine Ausnahme als hydrophobes Adsorbens, somit ist die Reihenfolge in bezug auf Elution unverändert.

Bezüglich der Adsorption sind auf Grund zahlreicher Versuche folgende allgemeingültige Regeln bekanntgeworden:

Capillaraktive Stoffe werden viel besser und in viel größerem Maße adsorbiert als inaktive.

Die Adsorption homologer Reihen unterliegt der TRAUBEschen Regel.

Zwischen Adsorption und Molekulargewicht besteht ebenfalls eine Beziehung: von den ähnlich aufgebauten Verbindungen werden diejenigen mit größerem Molekulargewicht besser adsorbiert.

Die Adsorbierbarkeit isomerer Stoffe kann verschieden sein. Je größer die Zahl der polaren Gruppen in einer Verbindung, desto größer ist ihre Adsorbierbarkeit.

Ungesättigter Zustand und Doppelbindungen verstärken die Adsorption.

Aromatische Verbindungen werden besser adsorbiert als die aliphatischen. Die Adsorbierbarkeit polycyclischer Verbindungen wächst mit der Anzahl der Ringe.

Zwischen der Farbtiefe und der Adsorbierbarkeit gibt es gleichfalls einen Zusammenhang, der mit den chromophoren und auxichromophoren Gruppen in Beziehung gebracht werden kann. Es ergibt sich, daß derjenige Stoff stärker adsorbiert wird, welcher Licht von größerer Wellenlänge zu absorbieren vermag.

Die eben besprochenen Regeln beziehen sich auch auf die chromatographische Analyse, soweit es sich bei dieser um echte Adsorption handelt. Diese Methode beruht darauf, daß die zu untersuchende Lösung, welche mehrere Stoffe enthält, durch ein mit dem Adsorbens gefülltes Glasrohr gesaugt wird und die gelösten Stoffe nicht gleichzeitig, sondern nacheinander adsorbiert und so voneinander getrennt werden. Sie lagern sich gemäß ihrer Adsorptionskraft in höheren oder tieferen Schichten der adsorbierenden Säule und farbige Verbindungen erscheinen in gut erkenntlichen Ringen.

Versuchsteil.

Zur Isolierung der Carotinoide ist die chromatographische Analyse besonders geeignet, da diese Polyene eine ausgeprägte Tendenz zur Adsorption haben und als farbige Körper sehr deutliche Chromatogramme geben.

Der Zweck unserer Untersuchungen war die Feststellung der Versuchsbedingungen, unter welchen die Carotinoide mit Vitamin A-Wirkung in Pflanzen, die als Nahrungsmittel dienen, chromatographisch leicht bestimmt werden können. Zu diesem Zwecke verschafften wir uns eine Zusammenstellung des Schrifttums über die Farbstoffe, welche in Begleitung

der Carotinoide und des Kryptoxanthins mit Vitamin A-Wirkung in den verwendeten Pflanzen vorkommen. Es erwies sich als zweckmäßig, die morphologisch verschiedenen Pflanzenteile: Wurzel, Blatt, Stengel und Frucht gesondert zu untersuchen, da diese Einteilung sowohl den Pflanzenphysiologen als auch den Forscher auf dem Gebiete der Ernährung zu befriedigen vermag. Bei dieser Einteilung kommen folgende Carotinoide als Begleitstoffe der Carotinoide mit Vitamin A-Wirkung in Betracht: *Carotinoide:* α-, β-, γ-*Carotin*, *Kryptoxanthin*, Xanthophyll (Lutein), Lycopin, Zeaxanthin, Capsorubin, Capsanthin. Untersucht wurden: *Blatt und Stengel:* Spinat; *Frucht:* Tomaten, Paprika; *Wurzel:* Gelbe Rüben.

In den Blättern, im Stengel und in den unreifen Früchten ist das Chlorophyll mit diesen Farbstoffen vergesellschaftet, während es in den Wurzeln vollständig fehlt.

Es handelt sich also nur um wenige Begleiter der Carotinoide mit Vitamin A-Wirkung. Die Isolierung wird noch durch den Umstand erleichtert, daß diese kleine Anzahl von Farbstoffen nicht in jeder Pflanze und in jedem Pflanzenteil vorkommen. Tabelle 1 umfaßt die Formeln und die Konstanten, durch welche die Adsorptionsverhältnisse bedingt werden:

Tabelle 1.

	Carotinoid	Bruttoformel	Mol. Gewicht	Zahl der Doppelbindungen	Zahl der konjugierten Bindungen	Absorptionsmaximum in CS_2-Lösung mμ			Abnehmende Adsorption an der $CaCO_3$-Säule (Lösungsmittel: Petroläther)
Ketone	Capsorubin . .	$C_{40}H_{58}O_4$	602			543	503,5	470	
	Capsanthin . .	$C_{40}H_{58}O_3$	586	10		543	503,5		
Alkohole	Zeaxanthin . .	$C_{40}H_{56}O_2$	568	11	11	519	483	450	
	Xanthophyll. .	$C_{40}H_{56}O_2$	568	11	10	505	473	441	
	Kryptoxanthin	$C_{40}H_{56}O$	552	11	11	519	483	452	
Kohlenwasserstoffe	Lycopin. . . .	$C_{40}H_{56}$	536	13	11	548	507	477	
	α-Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	536	12	11	533,5	496	463	
	β-Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	536	11	11	521	485,5		
	γ-Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	536	11	10	569	477		

Wenn man die Konstanten der Glieder der angegebenen Polyenreihe mit den schon bekannten Adsorptionsregeln in Beziehung setzt, erhält man genügende Orientierung über das zu erwartende Adsorptionsverhalten der Glieder dieser Reihe, was für analytische Zwecke einen ausgezeichneten Dienst leistet.

Vom Standpunkt der Adsorptionsanalyse schien es uns zweckmäßig, durch eine geeignete Auswahl des Lösungsmittels und des Adsorbens ein

solches „Adsorptionsmilieu" zu schaffen, daß bei dem Chromatographieren die Carotine mit Vitamin A-Wirkung die Säule *ohne Adsorption* durchlaufen, während die Begleitfarbstoffe zurückgehalten werden. So ist die Verwendung des eluierenden Lösungsmittels zu umgehen. In dieser Hinsicht erwies sich $CaCO_3$ geeignet als Adsorbens von genügender Feinheit und Petroläther als Lösungsmittel. Aus der Petrolätherlösung adsorbiert nämlich $CaCO_3$ Capsorubin, Capsanthin, Zeaxanthin, Xanthophyll sehr leicht und gut und ebenso das meist vorhandene Chlorophyll. Kryptoxanthin und das mit den Carotinen isomere Lycopin werden durch dasselbe Adsorbens viel weniger gebunden als die vorher Genannten. Es ist ein glücklicher Zufall, daß sich dieses Isomere bei den am geringsten adsorbierbaren Farbstoffen befindet und so von den Carotinen zu trennen ist. Die verwendete Säule enthielt aktiviertes (2–3 Stunden lang auf 150° erhitztes) Calciumcarbonat, bestehend aus in entsprechendem Verhältnis gemischtem fein- und grobkörnigem Calciumcarbonat. Wir haben die chromatographischen Analysen mit den unseren Ansprüchen am besten entsprechenden Adsorbentien und Lösungsmitteln ausgeführt. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von drei durchgeführten Versuchen.

Tabelle 2.

Versuch	Gang der Untersuchung	I. Wurzel		II. Blatt		III. Frucht	
		Carotin mg %	%	Carotin mg %	%	Carotin mg %	%
1	Volumen der Waschflüssigkeit						
	10 ml Petroläther	—	—	—	—	15,6	100
	20 ml Petroläther	—	—	—	—	20,6	132
	40 ml Petroläther	—	—	—	—	20,9	133
2	Untersuchung der Standardlösung						
	Sogleich	4,4	100	3,3	100	5,0	100
	Nach 1tägigem Stehen im Eisschrank	4,3	98	3,0	91	4,3	86
	Nach 2tägigem Stehen im Eisschrank	3,7	84	2,6	79	4,1	82
3	Die Versuchssubstanz mit Na_2SO_4 sicc. entwässert	8,1	100	2,13	100	17,1	100
	Die Versuchssubstanz mit Alkohol entwässert	8,5	105	2,33	109	17,1	100

I. Wurzel: Gelbe Rüben
II. Blatt: Spinat
III. Frucht: Reifer und frischer Paprika, reifer und getrockneter Paprika

Versuch 1: Wir wollten vor allem die zum vollständigen Auswaschen nötige Menge des Lösungsmittels feststellen, insbesondere für solche Versuchssubstanzen, welche mehrere Farbstoffe und viel Carotin enthalten. Eine solche Substanz ist der reife Paprika. Wir haben dessen Perikarpium

in kleine Stücke zerschnitten, im Mörser mit Sand zerrieben und nachher mit 2–3 g Na_2SO_4 sicc. getrocknet. Das Gemisch wurde dann auf eine Glasnutsche gebracht (11. G.I.) und mit Petroläther gewaschen; das Filtrat fing man unmittelbar in einem 100 ml-Meßkolben auf und chromatographierte eine bekannte Menge davon in einer Säule von gefälltem Calciumcarbonat. Die Abmessungen der Säule waren: Höhe 12 cm, Durchmesser 1 cm. Wir haben das durch die Säule fließende Lösungsmittel, welches nur die Carotine enthält, in einem 50 ml-Meßkolben aufgefangen und die Carotinkonzentration mit dem Photometer bestimmt.

Unsere orientierenden Versuche wurden an mehreren Stoffen durchgeführt. Die in Tabelle 2, Versuch 1, angeführten Ergebnisse beweisen, daß die Höhe der Säule und das Volumen der Waschflüssigkeit richtig gewählt waren.

In *Versuch 2* untersuchten wir, ob sich die Petrolätherlösung der extrahierten Farbstoffe während des Stehens verändert. Wie aus Tabelle 2, Versuch 2, zu entnehmen ist, nimmt die Farbtiefe mit der Zeit ab. Es ist daher ratsam, Extrahieren und Chromatographieren am selben Tag auszuführen.

Versuch 3 bezweckte die Feststellung, auf welche Weise die Farbstoffe aus unseren Rohstoffen am schnellsten und vollkommensten herausgelöst werden können. Wegen des Wassergehaltes der Rohstoffe war erst das Problem der Entwässerung zu lösen. Man verwendet zweckmäßig ein Entwässerungsmittel, welches gleichzeitig Eluiermittel ist. Ein solches ist der von L. Fülöp verwendete stark konzentrierte Alkohol. Nach Entfernung des Wassers aus dem Stoff mit Alkohol setzte Fülöp das Auslösen des Rückstandes mit Petroläther fort. Auch wir versuchten die Entwässerung mit Alkohol. Sie bewährte sich aber nicht, weil der Alkoholverbrauch sehr groß ist und weil oft unangenehme Emulsionen auftreten. Wir trachteten also, den Gebrauch von Alkohol möglichst auszuschalten oder ihn nur in kleinen Mengen zu verwenden. Für die Entwässerung suchten wir nach einer anderen geeigneten Substanz. Als sehr zweckmäßig erwies sich wasserfreies Natriumsulfat, von dem einige Gramm genügen, um auch Substanzen mit größerem Wassergehalt zu entwässern. Wir extrahieren nach dem Entwässern mit Petroläther und entfernen die schwer löslichen letzten Farbstoffspuren mit einem Gemisch aus Petroläther und Alkohol (auf 10 ml Petroläther kommen 3–4 ml 96%iger Alkohol). Dieses Gemisch wird getrennt von der Lösung in reinem Petroläther aufgefangen. Im ganzen kommt nur ein kleines Volumen des Gemisches zur Anwendung. Aus den wenigen darin enthaltenen Millilitern Alkohol kann man das Wasser entfernen, ohne daß beim Auswaschen Emulsionsbildung eintritt. Den zurückbleibenden Petroläther vereinigen wir nach dem Entwässern mit der Standardlösung. Nach unseren Erfahrungen ist das Entwässern der Ver-

suchssubstanzen mit Na_2SO_4 sicc. viel sicherer als mit Alkohol. Die in Tabelle 2, Versuch 3 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse beweisen, daß das Na_2SO_4-Verfahren genaue Werte liefert.

Durchführung der Carotinbestimmung.

Die Bestimmung des Carotins in frischen oder technisch getrockneten Pflanzenteilen führen wir folgendermaßen aus:

Die eingewogene Substanz wird im Mörser mit Sand zur Paste verrieben; das Reiben wird nach Zugabe von einigen Gramm wasserfreiem Natriumsulfat fortgesetzt. Dann lassen wir das Gemisch etwa 15 Minuten lang stehen, bis alles Wasser vollkommen gebunden ist. Getrocknete Pflanzenteile lassen wir zunächst in einem Mörser nach Zugabe von einigen ml Wasser quellen, was ungefähr eine halbe Stunde dauert, und dann verfahren wir weiter wie angegeben.

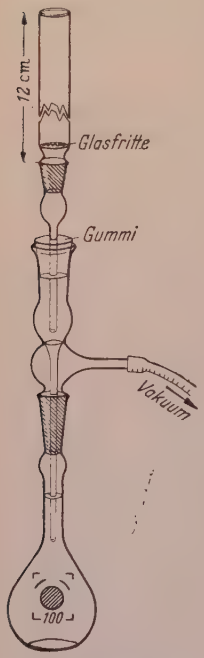


Abb. 1. Apparat zur Chromatographie.

Nun bringen wir die Substanz auf ein Glasfilter (11. G. 1.) und waschen sie während des Absaugens mit Petroläther vom Siedepunkt 70–80° C. Die petrolätherische Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen; die letzten Farbstoffspuren werden mit einem Petroläther-Alkohol-Gemisch ausgelöst (das Gemisch enthält auf 10 ml Petroläther 3–4 ml 96%igen Alkohol). Wir lassen diese letzten alkoholischen Anteile unmittelbar in einen Schütteltrichter einfließen, schütteln, wenn nötig, in diesem die Farbstoffe der alkoholischen Phase mit Petroläther aus und waschen nach dem Ablassen des Alkohols den zurückbleibenden Petroläther mit Wasser aus, bis er *vollkommen* alkoholfrei ist. Die petrolätherischen Anteile werden nach Entwässern mit Na_2SO_4 mit der Standardlösung vereinigt.

Zum Chromatographieren dient der in Abb. 1 dargestellte Apparat. Die Adsorptionssäule – gefälltes Calciumcarbonat – ist etwa 12 cm hoch und hat einen Durchmesser von 1 cm. Das Adsorbens wird vorher mindestens 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 150° C aktiviert. Bei der Untersuchung von Substanzen, welche auch Lycopin enthalten, wie z. B. Tomaten, verwenden wir eine Adsorptionssäule aus einem Gemisch von fein- und grobkörnigem Calciumcarbonat im Verhältnis 1:9. Wir trennen das feinkörnige Calciumcarbonat aus dem von der Fabrik bezogenen gefällten Calciumcarbonat mit einem Seidensieb ab, das je 1 cm² etwa 2600–2800 Löcher hat.

Das Adsorptionsmittel wird mit einem Holzstab zu einer zusammenhängenden und gleichmäßig dichten Säule ohne Hohlräume gestampft. Die Dichte der Säule kann durch mäßig starkes Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe noch gesteigert werden. Man gießt zuerst das Lösungsmittel auf die Säule, dann saugt man eine bekannte Menge der Standardlösung hindurch. Der Vorlagekolben hat 50 ml Inhalt; wir waschen mit mindestens 20 ml reinem Lösungsmittel so lange nach, bis das untere Ende der Säule farblos wird. Der Vorlagekolben enthält nur die Carotine *mit Vitamin A-Wirkung*, die Extinktion der Lösung wird mit dem PULFRICH-Photometer (Filter S. 45) bestimmt. Aus der Extinktion einer Carotinlösung mit bekanntem Carotingehalt ist die Carotinkonzentration der zu untersuchenden Lösung zu bestimmen, da die Farbtiefe der Carotinlösungen dem LAMBERT-BEER-schen Gesetz folgt. Wir verwenden als Standard das internationale β-Carotinpräparat.

Unser Chromatographierapparat ist mit Normalschliffen versehen, was besonders bei Serienuntersuchungen von Vorteil ist. Das Chromatographierrohr läßt sich gegen ein Glasfilter austauschen, das man bei der Elution der Farbstoffe benötigt, außerdem können Vorlagekolben mit verschiedenem Inhalt angeschlossen werden, ohne daß der Apparat zerlegt werden muß.

Literatur.

BUZÁGH, ALADÁR: Kolloidik, Budapest 1946. – FÜLÖP, LÁSZLÓ: Untersuchungen zu der chemischen Bestimmung des Carotins. Mitteilungen aus der Hochschule für Gartenbau und Ampelologie, Budapest X. I. 152–161, (1944.) – HESSE, G.: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, Berlin 1943. – ZECHMEISTER, L.: Carotinoide, Berlin 1934. – ZECHMEISTER, L. u. L. CHOLNOKY: Die chromatographische Adsorptionsmethode, Wien 1937.

Dr. BÉLA BENCZE, Országos Chemiai
Intézet Budapest II, Keleti Károly u. 24.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D.

Von

Willibald Diemair und Gisela Manderscheid.

2. Mitteilung.

Die photometrische Bestimmung von Vitamin D nach der Adsorption an Aluminiumoxyd.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1948.)

In der vorangegangenen Veröffentlichung wurde gezeigt [1], daß Sterine in der 50–100fachen Konzentration gegenüber Vitamin D die Antimontrichlorid-Reaktion nicht merklich stören, daß aber bei höheren Konzentrationen infolge ihrer ungünstigen Einflußnahme eine Entfernung erforderlich ist. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten, die eine durch Ausfällung der Sterine mit Digitonin, das nur die Sterine, nicht aber das Vitamin D fällt; zum andern die Adsorption an selektiv wirkende Adsorptionsmittel. Die Ausfällung mit Digitonin ist insofern unsicher, als bei der umständlichen Aufarbeitung geringe Mengen von Vitamin D verloren gehen können. Hier verdient also die Adsorption den Vorzug, da auch die in Naturstoffen auftretenden anderen Fettbegleitsubstanzen (z. B. Lipochrome) und Fettspaltprodukte abgetrennt werden können. Ein solches Arbeitsverfahren wurde auch von H. Brockmann [2] bei der Anreicherung von Vitamin D_3 aus Thunfischleberöl mit Erfolg angewandt. A. Windaus [3] und K. Merck und L. Merck [4] versuchten die Trennung von Steringemischen durch Adsorption.

Die Adsorption von reinem Vitamin D_2.

Petrolätherische Lösungen von reinstem Vitamin D_2 wurden an Eponit, Aktivkohle (E. Merck), Wofatit und Aluminiumoxyd (2 Stunden bei 120° C im Trockenschrank behandelt) adsorbiert, und zwar an eine Säule von 15 cm Höhe und 0,7 cm Durchmesser. Die Beschickung des Adsorptionsrohres erfolgte in der Weise, daß in den unteren Teil eine genau dem Lumen angepaßte Filterpapierscheibe eingebracht wurde.

Auf diese Unterlage wurde das feinst pulverisierte Aluminiumoxyd portionsweise durch einen kleinen Trichter eingefüllt und durch mehrmaliges

leichtes Klopfen und Aufstoßen gleichmäßig verteilt. (Wesentlich erleichtert wurde die Beschickung durch Anbringung eines Gummistopfens am Rohrende.) Der obere Teil der Adsorptionsschicht wurde mit einem Filterpapierblättchen bedeckt.

Die Säule (Höhe 6 cm, Durchmesser 0,7 cm) wurde durch vorsichtiges Aufgießen der petrolätherischen Vitamin-D_2-Lösung (200 γ in 2 ml) beschickt, mit Petroläther nachgewaschen und hierauf mit diesem entwickelt, ohne abzusaugen.

Photometrische Bestimmung von Vitamin D_2 nach Adsorption an Aluminiumoxyd. Während am Tageslicht keine Zonenbildung erkennbar war, ergab sich im UV.-Licht folgendes Bild: 3 Zonen, eine mittlere weiße und zwei hellgelbbraune. Die Schichten wurden mit einem Fettstift markiert, mit Hilfe eines für diese Zwecke angefertigten, gebogenen Glasstabes einzeln abgetragen und der Rest der Säule herausgedrückt. Eluiert wurden die einzelnen Schichten mit einem Gemisch von Methylalkohol: Benzol (1:5), das sich zur Herauslösung von Vitamin D_2 am besten eignet. Die erhaltenen Lösungen wurden vorsichtig auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit, schonend eingeengt und im dunklen Vakuumexsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Der Rückstand wurde in 2 ml reinem Chloroform aufgenommen, mit dem Antimontrichlorid-Reagens in bekannter Weise versetzt und die Lösung photometriert.

Tabelle 1.

Photometrische Bestimmung von Vitamin D_2 nach Adsorption an Aluminiumoxyd.

Schicht	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion Filter S 75	D_2 gefunden γ
a	farblos	0	0
b	intensiv grün	1,131	165
c	s. bl. gelbgrün	0,155	23
d	farblos	0	0

Die Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Eluate (Tabelle 1) lassen eindeutig erkennen, daß sich in der Zone b die größte Menge von Vitamin D_2 befindet und der restliche Anteil in der Zone c. Ein Kontrollversuch ergab, daß etwa 10% Vitamin D_2 im oberen Teil der Zone c festgehalten werden und die Hauptmenge in der weißen Zone.

Säule im UV.-Licht:

Abb. 1.
a = hellgelbbraun
b = weiß
c = hellgelbbraun
d = Filtrat

Photometrische Bestimmung von Vitamin D_2 in Gemischen mit Ergosterin und 7-Dehydrocholesterin nach Adsorption an Aluminiumoxyd. In gleicher Weise wurde ein Gemisch von 400 γ Vitamin D_2 mit 3200 γ Ergosterin in Benzol und ein ebensolches Gemisch mit 7-Dehydrocholesterin

(3200 γ) in Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd (Brockmann) adsorbiert. Im UV.-Licht wurden wieder 3 Zonen, eine hellgelbbraune, eine weiße und darunter eine hellgelbbraune Zone beobachtet. Ohne die Schichten zu markieren, wurden sie portionsweise in je 3 Säulenabschnitten zu 2 cm Höhe abgetragen und mit dem Methylalkohol-Benzolgemisch eluiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die aus den Extinktionskoeffizienten errechneten Vitamin D_2-Werte bestätigen eindeutig, daß das vorgelegte Vitamin D_2 *quantitativ* wiedergefunden wird, und daß die beigemengten Sterine die mengenmäßige Bestimmung in keiner Weise stören. Die Hauptmenge des Vitamins befindet sich wieder in der weißen Zone b.

Tabelle 2.

Photometrische Bestimmung von Vitamin D_2-Sterin-Gemischen nach Adsorption an Al_2O_3.

Schicht	Farbe der Reaktionslösung	Extinktionskoeff. Filter S 43	Extinktionskoeff. Filter S 75	D_2 gefunden γ
	Ergosterin + Vitamin D_2			
a	farblos	0	0	0
a	grün	0,398	0,244	38
b+c	grün	0,928	2,328	342
d	farblos	0	0	0
	7-Dehydrocholesterin + Vitamin D_2			
a+b	i. grün	2,276	2,60	380
c	s. bl. gelb	0	0,108	16,5
c	farblos	0	0	0
d	farblos	0	0	0

Die praktische Anwendung der photometrischen Bestimmung von Vitamin D mit Antimontrichlorid-Guajakol.

Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten.

Die pharmazeutischen Vitamin D-Präparate enthalten meistens das Vitamin in Olivenöl oder anderen Ölen gelöst, da das Vitamin D in öliger Lösung vom Körper leichter resorbiert wird.

Untersuchung von Vigantolöl. Die Anwesenheit von Ölen (Fetten) macht eine Verseifung derselben vor der Bestimmung notwendig, da diese, wie orientierende Versuche bereits gezeigt haben, die Antimontrichlorid-Guajakol-Reaktion wesentlich beeinflussen. Dabei hat sich nachfolgender Arbeitsgang als äußerst zweckmäßig erwiesen:

5 ml Vigantolöl werden in einem Verseifungskölbchen mit 50 ml normaler alkoholischer Kalilauge unter Durchleiten von sauerstofffreiem Stickstoff im heißen Wasserbad (80° C) ½ Stunde lang verseift. Die verseifte Lösung verdünnt man mit 50 ml destilliertem Wasser und spült die Lösung nach dem Abkühlen in einen Scheidetrichter (300 ml Fassungsraum) und schüttelt viermal mit 50 ml reinem Petroläther (Siedepunkt 35–40° C) aus. Auftretende Emulsionen können leicht durch Zugabe von wenig

Kochsalz oder Alkohol beseitigt werden. Die vereinigten Petrolätherlösungen werden durch 3–4maliges Ausschütteln mit je 20 ml 25%igem Alkohol von der Seife befreit und durch Stehenlassen über frisch geglühtem Natriumsulfat sicc. getrocknet. Für die späteren stufenphotometrischen Messungen müssen wasserfreie Lösungen vorliegen, da sonst sehr störende Trübungen bei Zugabe von Antimontrichlorid auftreten. Die gereinigten Petrolätherlösungen werden unter Luftausschluß im Stickstoffstrom auf dem Wasserbad eingeengt und der Rückstand 2 Stunden lang unter Stickstoff im Exsiccator getrocknet.

Tabelle 3. *Bestimmung von Vitamin D_2 in Vigantoläl.*

D_2-Lösung ml	D_2 berechnet γ	Extinktion Filter S 75	D_2 gefunden γ
0,2	25	0,149	23
0,4	50	0,337	50
0,6	75	0,480	71
0,8	100	0,674	98
1,0	125	0,851	124
1,2	150	0,996	146

Hierauf wurde der unverseifbare Anteil in 20 ml reinstem Chloroform gelöst. Von dieser Lösung wurden die in Tabelle 3 angegebenen Mengen in einzelne Reagensgläser gegeben, nach dem Auffüllen mit Chloroform auf 2 ml mit dem Reagens versetzt und im PULFRICH-Photometer gemessen (Blindprobe oder Wasser als Vergleichslösung).

Aus der Tabelle 3 folgt, daß der auf der Packung angegebene Gehalt von 2500 γ Vitamin D_2 in 5 ml Vigantolöl mit den gefundenen Werten übereinstimmt.

In gleicher Weise wurde Vigantol forte (1 ml = 10000 γ D_2) aufgearbeitet. Es hinterblieb ein blaßgelb gefärbter unverseifbarer Rückstand von 0,0134 g, der in 5 ml Petroläther gelöst wurde. Die Hälfte dieser Lösung wurde auf 10 ml (= 5000 γ D_2) verdünnt; dann wurden zweimal je 0,5 und 0,25 ml auf den Vitamin D_2-Gehalt geprüft, während 2 ml (= 1000 γ D_2) nach dem Verdünnen mit 3 ml Petroläther an Aluminiumoxyd (Höhe 6 cm, Durchmesser 0,7 cm) adsorbiert wurden. Mit diesem Versuch sollte nochmals ermittelt werden, in welcher Zone Vitamin D_2 festgehalten wird, und ob eine quantitative Erfassung nach der beschriebenen Arbeitsmethode gelingt. Nach dem Auswaschen mit Benzol: Petroläther = 1:1 wurden sowohl im Tageslicht als auch im UV.-Licht verschiedene Zonen beobachtet, die in der nachfolgenden Abbildung festgehalten sind. Die Weiterverarbeitung erfolgte in der auf Seite 255 beschriebenen Weise.

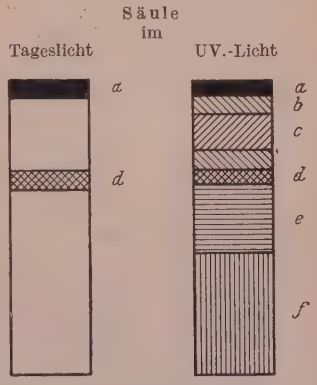


Abb. 2.
a = blaßgelb
b = graugelb
c = olivgrün
d = gelb
e = hellblau
f = hellgelbbraun
g = Filtrat

Tabelle 4. *Bestimmung von Vitamin-D_2 in Vigantol forte.*

D_2-Lösung ml	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion Filter S 75	γ D_2 berechnet	γ D_2 gefunden
0,25	grün	0,818	125	129
0,25	grün	0,815	125	118
0,50	i. grün	1,654	250	245
0,50	i. grün	1,702	250	245

Bestimmung von Vitamin D_2 im unverseifbaren Anteil von Vigantol forte.

Schicht				
a	farblos	0	0	—
b	bl. gelb	0,143	22	—
c	s. bl. gelb	0,097	15	—
(¼)d	i. grün	0,810	237	
e	farblos	0	0	—
f	farblos	0	0	—
g	farblos	0	0	—

Die Ergebnisse in Tabelle 4 bestätigen den auf der Packung des Vigantol forte angegebenen, auch nach der Auftrennung nach Adsorption wiedergefundenen Vitamin D_2-Gehalt mit 10000 γ. In nochmaliger Bestätigung der schon früher gemachten Beobachtungen muß auch hier wieder hervorgehoben werden, daß Vitamin D_2 nur in einer Zone (die früher beobachtete weiße Farbe ist durch die mitvorhandenen Spuren von Begleitstoffen hellgelb gefärbt) festgehalten wird.

Untersuchung von Irrastérine. Dieses Vitamin D-Präparat (französischer Herkunft) ist sowohl in alkoholischer als auch in öliger Lösung im Handel. 1 ml einer öligen *Irrastérine*-Lösung wurde in bekannter Weise verseift und der unverseifbare Rückstand, 0,014 g, auf den Vitamin D_2-Gehalt untersucht.

Obwohl bei der Isolierung des Vitamins unter den schonendsten Bedingungen gearbeitet worden war, konnte bei der Messung mit Filter S 75 nicht die stärkste Extinktion gefunden werden. Die mit dem Reagens versetzte Vitaminlösung hatte bei S 43 ihren größten Filterschwerpunkt, woraus zu schließen war, daß Vitamin D entweder schon zersetzt oder zu lange bestrahlt worden war. Die auf der Packung angegebene Vitamin D-Menge (1 ml = 5000 γ) wurde mit diesem Filter trotzdem nahezu (4850 γ) quantitativ zurückgefunden.

Es wurde daher der Versuch mit neuem *Irrastérine* wiederholt. Hier konnten die Messungen mit S 75 durchgeführt und in 1 ml Irrastérine 4875 γ Vitamin D gefunden werden.

500 γ Vitamin D aus Irrastérine wurden chromatographiert und dabei wurde die bei Vigantolöl gemachte Beobachtung bestätigt: das Vitamin D

wurde in der am Tageslicht gelb erscheinenden Zone adsorbiert. Dieser Säulenabschnitt sah unter UV.-Licht weiß aus. Außer einer darunterliegenden blauvioletten, D-freien Zone traten keine weiteren Zonen auf.

Untersuchung von Calcitrat II. Im Anschluß an die reinen D-Präparate wurde ein Kalk-Vitamin D-Erzeugnis (Benckiser, Ludwigshafen) untersucht, das neben zitronensaurem Kalk und phosphorsauren Salzen Ka-

Tabelle 5. *Bestimmung des Vitamin D-Gehaltes in Calcitrat II.*

Schicht	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion Filter S 43	Extinktion Filter S 75	D_3 gefunden γ
a	grauorange	0,628	0,132	0
b	violettrot	1,104	1,184	0
c	bl. gelbgrün	1,357	0,042	18
d	s. bl. gelbgrün	0,215	0,097	15
e	farblos	0	0	0
f	farblos	0	0	0

rottenmehl, Vitamin A, D und K enthält: Dabei interessierte besonders, ob es mit Hilfe der Adsorptionsanalyse möglich ist, neben Vitamin A Vitamin D abzutrennen und zu bestimmen.

100 g Calcitrat II wurden mit 300 ml Petroläther 4 Stunden lang unter ständigem Umrühren extrahiert. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels wurde der Rückstand nachgewaschen und nochmals mit 200 ml Petroläther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden unter Luftausschluß im Stickstoffstrom auf 3 ml eingeengt und die konzentrierte gelbe Lösung an Aluminiumoxyd (Höhe 6 cm, Durchmesser 0,6 cm) adsorbiert. Es entstand folgendes Chromatogramm, das in bekannter Weise aufgearbeitet wurde. Wie man aus dem Chromatogramm und der Tabelle 5 erkennen kann, tritt Vitamin D wieder in der charakteristischen gelben Zone auf (vgl. Vigantolöl). Es ist aber mit anderen Stoffen noch verunreinigt, wie in der hohen Extinktion mit S 43 zum Ausdruck kommt. In Zone b befindet sich die Hauptmenge des Vitamins A, das mit Antimontrichlorid eine violettrote Färbung liefert. Der am Tageslicht hellbraun und unter dem UV.-Licht violett gefärbte Säulenabschnitt enthält die aus dem Karottenmehl stammenden Carotine.

Säule im Tageslicht:

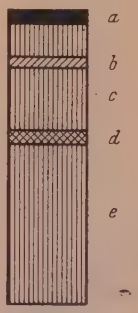


Abb. 3.
a = hellbraun
b = gelb
c = bl. gelbbraun
d = gelborange
e = bl. gelbbraun
f = Filtrat

Die Bestimmung von Vitamin D in tierischen Fetten. Die entwickelte Methode, welche gegenüber den bisherigen Verfahren den Vorteil aufweist, daß sie durch Fettbegleitsubstanzen nicht störend beeinflußt wird, sollte nunmehr auch zur Prüfung D-haltiger tierischer Fette herangezogen werden.

Tabelle 6. *Bestimmung von Vitamin D in einem Liposterin-Vitamin D_2-Gemisch.*

Schicht	Farbe der Reaktionslösung		Extinktion		D_2 gefunden γ
	kalt	warm	Filter S 43	Filter S 75	
a	blau	violettrot	0,658	0,252	0
b	grün, grün fl.	bl. braun, grün fl.	1,367	0,244	0
c	gelb, grün fl.	gelb, grün fl.	0,699	0,174	0
d	s. bl. gelb	orangegrau	0,469	0,079	0
e	grün	orangegrau	0,469	0,208	0
f	farblos	farblos	0	0	0
g	farblos	farblos	0	0	0
		+ 100 γ *Vitamin* D_2			
a	s. bl. blau	violettgrau	0,301	—	0
b	grün, grün fl.	grün, grün fl.	0,824	0,509	74
c	gelb, grün fl.	gelb, grün fl.	0,552	—	0
d	s. bl. gelb	orangegrau	0,126	—	0
e	bl. gelbgrün	bl. gelbgrün	0,260	0,260	40
f	farblos	farblos	0	0	0
g	farblos	farblos	0	0	0

Untersucht wurde ein Präparat Liposterin, das eine Emulsion von 50% Butter, 15% Vollmilchpulver, 10% Nährhefe, 25% Wasser und 1,7% Emulgiermittel darstellt, die durch UV.-Bestrahlung mit Vitamin D angereichert sein sollte.

Säule im UV.-Licht:

Abb. 4.
a = graugelb
b = gelb
c = olivgrün
d = grüngelb
e = rot
f = blauviolett
g = Filtrat

Aus 100 g dieser Substanz wurden durch dreimalige Extraktion mit je 150 ml peroxydfreiem Äther während 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung und Durchleiten von Stickstoff 45 g Fett gewonnen; es wurde in bekannter Weise verseift. Der unverseifbare Anteil wurde mit Petroläther aufgenommen und die Lösung an Aluminiumoxyd (Höhe 7 cm, Durchmesser 0,7 cm) adsorbiert. Nach dem Nachwaschen mit Petroläther wurde mit Benzol-Petroläther = 1:2 und dann mit reinem Benzol entwickelt.

Das Chromatogramm und die photometrische Auswertung ergeben eindeutig die Abwesenheit von Vitamin D. In der Zone a wurde Vitamin A festgestellt, in der Zone b und e werden carotinoidähnliche Substanzen festgehalten, die mit $SbCl_3$ Blaufärbung ergeben, die aber durch die an sich schon gelb gefärbte Lösung ins Grüne geht. Die Zone c fällt im UV.-Licht durch eine grüne Farbe auf und zeigt nach Zugabe von $SbCl_3$ eine charakteristische gelbe, grün fluorescierende Färbung, die, wie spätere Untersuchungen zeigen, für Hefepräparate typisch ist..

Die Brauchbarkeit der Bestimmungsmethode geht aus dem Parallelversuch hervor, bei dem zu dem Vitamin D-freien Liposterin 100 γ reinstes

Vitamin D_2 zugegeben wurde. Nach der üblichen Vorbehandlung und Auftrennung konnten die in Tabelle 6 angegebenen Werte gefunden werden. Es werden also die der Fettsubstanz zugegebenen 100 γ Vitamin D_2 quantitativ erfaßt.

Tabelle 7. *Bestimmung von Vitamin D im unverseifbaren Rückstand von Liposterin.*

Unverseifbares von Liposterin γ	Vitamin D_2 γ	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion Filter S 43	Extinktion Filter S 75	D_2 gefunden γ
2000	0	bl. orangegrau grün fl. (1)	0,222	0,076	0
3000	0	bl. orangegrau grün fl. (2)	0,276	0,076	0
0	55	grün	0,229	0,372	55
2000	55	grün, grün fl.	0,409	0,398	58
3000	55	grün, grün fl.	0,469	0,403	59,7
			Blindprobe Lös. (1)		
2000	55	grün, grün fl.	0,222	0,357	53,5
			Blindprobe Lös. (2)		
3000	55	grün, grün fl.	0,208	0,367	54,5

Die Farbreaktion mit $SbCl_3$ wird durch verunreinigende Fettbestandteile gestört. Um die Ursachen dieser Störung aufzuklären, wurde in bekannter Weise der unverseifbare Rückstand, eine reine Vitamin D_2-Lösung und eine Mischung von beiden (mit Wasser als Blindprobe) mit den Filtern S 43 und S 75 gemessen. In einem weiteren Versuch wurde eine mit D_2 versetzte Liposterinlösung und als Vergleichslösung die jeweils mit $SbCl_3$ versetzte Liposterinlösung verwendet. Mengen von 2000 γ bis 3000 γ Liposterin (unverseifbares) stören die Vitamin D_2-Reaktion kaum und es wird ein wenig erhöhter Vitamin D_2-Gehalt gefunden. Der Farbton bei der Reaktion mit Vitamin D_2 und Liposterin wird von den verunreinigenden Bestandteilen beeinflußt, was aus der überhöhten Extinktion mit S 43 hervorgeht. Schaltet man bei der Messung mit Filter S 75 die mit dem Reagens versetzte Liposterinlösung vor, so können Vitamin D_2-Werte erhalten werden, die mit denjenigen reiner Vitamin D_2-Lösung übereinstimmen.

Bestimmung von Vitamin D_3 in bestrahlter Vollmilch.

Unbestrahlte Vollmilch enthält etwa 1–2 γ Vitamin D_3 in 1 Liter und größere Mengen von 7-Dehydrocholesterin. Bei der Bestrahlung wird bekanntlich durch Umwandlung Vitamin D_3 gebildet, wodurch eine Erhöhung des natürlichen Vitamin D_3-Gehaltes eintritt. Das Vitamin D_3 und das Provitamin sind ungefähr zu 80% im Milchfett vorhanden, während 20% an

Tabelle 8. *Bestimmung des Vitamin D_3-Gehaltes im chromatographierten unverseifbaren Anteil von unbestrahlter und bestrahlter Vollmilch und von bestrahltem Rahm.*

Farbe der Schicht im UV.-Licht	Unbestrahlte Vollmilch		Bestrahlte Vollmilch		D_3	Bestrahlter Rahm (1. Auszug)		
	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion S 75	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion S 75	γ	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion S 75	D_3 γ
blaugrau	farblos	0	bl. rosaviolett	0,114	0	bl. violettrot	0,223	0
gelb	bl. grauorange	0,137	grauorange	—	0	hellbraunrot	0,768	0
braun	orangegelb	—	hellbraunoliv	—	0	braun	—	—
rosa	grauoliv	0,097	bl. grün	0,240	37	grünoliv	1,131	165
blau	s. bl. gelb	—	s. bl. gelb	—	0	orangegrau	0,201	0
violett	farblos	0	farblos	0	0	farblos	0	0
hellgelb	farblos	0	farblos	0	0	farblos	0	0

das Milchalbumin gebunden sind. Daher ist es erklärlich, daß vollkommen entfettete Milch bei der Bestrahlung auch eine antirachitische Wirksamkeit aufweist. Inwieweit sich die Bestimmungsmethode auch zur Untersuchung bestrahlter Magermilch eignet, müßte noch geklärt werden. Je 1 Liter bestrahlte und unbestrahlte Vollmilch werden mittels einer Zentrifuge entrahmt und der erhaltene Rahm (je 40 g) wird sorgfältig mit Natriumsulfat und Seesand (10 g Na_2SO_4 sicc. + 10 g Sand) verrieben. Das Substanzgemisch wird in einem ERLENMEYER-Kolben mit 250 ml normal alkoholischer Kalilauge unter Einleiten von Stickstoff auf dem Wasserbad (Rückflußkühlung) verseift.

Der in bekannter Weise anfallende unverseifbare Anteil wird in 2 ml Petroläther gelöst und die Lösung an Aluminiumoxyd (Höhe 10 cm, Durchmesser 0,7 cm) adsorbiert. Nachwaschen mit Petroläther und Entwickeln der Säule mit Petroläther: Benzol = 5:1 in üblicher Weise. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 8 zu entnehmen.

Aus dem Eluat der blaugrauen Zone schieden sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle von Cholesterin bzw. 7-Dehydrocholesterin aus. Während dieses Eluat der unbestrahlten Milch nicht mit $SbCl_3$ reagierte, gab dasjenige der bestrahlten einen rosavioletten Farbton, der sich beim Stehenlassen immer mehr vertiefte, ein sicherer Beweis dafür, daß eine Bestrahlung erfolgte. In der gelben, braunen und rosa Zone wurden Carotin bzw. Carotinoide festgehalten, die infolge ihrer gelben Eigenfarbe mit dem $SbCl_3$-Guajakol-Reagens Grünfärbung geben, welche bei Abwesenheit von Vitamin D_3 in der

Wärme wieder verschwindet. Die deutliche Erhöhung der Extinktion in der rosa gefärbten Zone beweist die Anwesenheit von Vitamin D_3, das in der Größenordnung von 37 γ gefunden wurde. Bringt man von diesem Betrag den aus der Extinktion (0,097) von unbestrahlter Milch errechneten Vitamin D_3-Wert mit 15 γ in Abzug, dann müßten in 1 Liter bestrahlter Vollmilch 22 γ Vitamin D_3 vorhanden sein.

Zur nochmaligen Überprüfung der Vitamin D_3-haltigen Zone wurde wieder der unverseifbare Anteil von 1 Liter bestrahlter Vollmilch chromatographiert und die rosa gefärbte Zone eluiert. Um sie von störenden Stoffen weitgehend zu befreien, wurde sie in Petroläther gelöst und nochmals an Aluminiumoxyd (Höhe 5 cm, Durchmesser 7 cm) adsorbiert. Dabei trennte sie sich in eine obere, im Tageslicht kaum sichtbare, aber im UV.-Licht hellgelbe Zone und in eine im Tages- und UV.-Licht maisgelbe Zone auf. Die Chloroformlösung dieser Zone gab mit dem Reagens eine hellgelbe Färbung mit einer Extinktion (S 75) von 0,161 und dem entsprechenden Vitamin D_3-Gehalt von 25 γ in 1 Liter Vollmilch.

In der gleichen Weise wurde 1 Liter Rahm aus 6,25 Liter bestrahlter Vollmilch mit 18% Fett aufgearbeitet. Das verseifte Fett wurde zweimal mit je 500 ml Petroläther ausgeschüttelt, die eingeengten Auszüge wurden für sich chromatographiert. Diese fraktionsweise Aufarbeitung hatte den Zweck festzustellen, ob die Extraktion eine erschöpfende war, und in welcher Fraktion sich der Hauptanteil des Vitamins D_3 befand. Chromatographiert wurde in bekannter Weise an Aluminiumoxyd (Höhe 10 cm, Durchmesser 1,2 cm).

Dieser Versuch zeigt eindeutig, daß sich das Vitamin D_3 im ersten Auszug befindet und mengenmäßig in einer Größenordnung von 26,5 γ gefunden wird.

Damit ist bewiesen, daß durch die großtechnisch durchgeführte UV.-Bestrahlung der Milch eine Anreicherung derselben mit Vitamin D_3 in einer Menge von durchschnittlich 25 γ/l Milch erreicht wird, ein Wert, der auch mit den Scheerschen [5] Ergebnissen (biologischer Test, 20–40 γ in 1 Liter) gut übereinstimmt, nicht aber mit demjenigen von A. Lembke [6] (100 γ). Lembke ist der Auffassung, daß durch die Bestrahlung eine 100–200fache Erhöhung des Vitamin D_3-Gehaltes einträte.

In diesem Zusammenhang interessierte auch noch die Untersuchung einer mit Vigantolöl vitaminisierten Vollmilch, in der nach der beschriebenen Methode 30 γ Vitamin D_3 gefunden wurden.

500 ml Vollmilch wurden mit 40 γ Vitamin D_2 (0,08 ml Vigantolöl) versetzt, das Serum wurde mit 500 ml Aceton ausgefällt, abfiltriert und die Serumflüssigkeit nach dem Einengen unter Luftausschluß im Stickstoffstrom verseift. Aufarbeitung und Adsorption in bekannter Weise. Da kein Vitamin D_3 nachgewiesen werden konnte, mußte sich dasselbe beim Niederschlag befinden. Dieser wurde mit Methanol 24 Stunden lang stehen gelassen und

nach dem Abtrennen des Lösungsmittels nochmals mit Petroläther ausgezogen. Der nach dem Verdunstenlassen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom verbliebene Rückstand wurde verseift und an Aluminiumoxyd (Höhe 5 cm, Durchmesser 0,7 cm) adsorbiert. Dabei bildeten sich zwei Zonen, eine obere rotbraune und eine untere gelbe. In der gelben Zone wurde (nach Aufarbeitung in bekannter Weise) ein Vitamin D_3-Gehalt von 30 γ gefunden.

Bestimmung von Vitamin D in Kindernährmitteln und in mit Vitamin D_2 versetzten Präparaten.

Aufarbeitung: Der gesamte Inhalt einer Packung wurde in einem Rundkolben mit dem Lösungsmittel unter ständigem Umrühren mehrere Stunden lang behandelt und dabei durch schwarzes Papier gegen Lichteinfluß geschützt. Nach der Extraktion wurde der Rückstand auf einer Porzellannutsche vom Lösungsmittel getrennt und zwei- bis dreimal mit dem Lösungsmittel nachgewaschen. In gleicher Weise wurde noch 1–2mal extrahiert. Die vereinigten klaren Lösungen wurden unter Luftausschluß im Stickstoffstrom eingeengt, wobei ein öliger Rückstand hinterblieb, der in bekannter Weise verseift und weiter behandelt wurde. Die Auftrennung durch Adsorption und die Abtrennung der Sterine, Carotine und Carotinoide gelang nach vorstehendem Arbeitsverfahren gut. Der unverseifbare Rückstand gab mit 2 ml Petroläther eine klare Lösung, die an Aluminium-

Tabelle 9. *Bestimmung des Vitamin D-Gehaltes im chromatographierten, unverseifbaren Anteil von Kindernährmitteln.*

Präparat Nr.	Füllgewicht g	Extraktionsmittel ml	Extraktionszeit Stunden	Vitamin D im Füllgewicht gefunden γ	gefunden I.E.	berechnet γ	berechnet I.E.
1	200	200 Petroläther 250 Äther	2 8	0	0	sonnenbestr.	
2	375	500 Äther 600 Äther-Aceton (1:4)	12 18	0	0	42,18	1687
3	375	1000 Äther 500 Äther-Aceton (1:4)	16 6	0	0	42,18	1687
4	375	500 Äther 500 Äther-Aceton (1:4)	8 8	42	1680	51,55	2062
5	365	400 Petroläther 400 Äther	1 6	22	880	36,5	1460
6	365	800 Äther	14	26	1040	36,5	1460
7	365	1000 Benzol	7	42	1680	angereichert mit Vitamin D	

oxyd (Höhe 7 cm, Durchmesser 0,7 cm) adsorbiert und in üblicher Weise behandelt und entwickelt wurde. Die photometrischen Messungen der Lösungen der einzelnen Schichten sind in der Tabelle 9 festgehalten.

Aus Tabelle 9 geht hervor, daß das Vitamin D in jedem angewandten Lösungsmittel löslich ist; vorzuziehen sind Petroläther und Benzol. Von den 7 untersuchten Kindernährmitteln waren nur 2 Vitamin D-haltig und ergaben Vitamin-Werte zwischen 42 und 22 γ D_2.

In einem Vergleichsversuch wurden die mit organischem Lösungsmittel behandelten Kindernährmittel mit einer Vitamin D_2-Milchzuckerverreibung (bekannten Vitamin D-Gehaltes) innig vermischt und wieder unter den bekanntgegebenen Bedingungen extrahiert. Die Weiterverarbeitung erfolgte in beschriebener Weise; die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 10 festgehalten.

Tabelle 10. *Bestimmung von Vitamin D_2 im chromatographierten, unverseifbaren Anteil von Kindernährmitteln.* (Versetzt mit Vitamin D_2.)

Präparat Nr.	Extraktionsmittel ml	Extraktionszeit Stunden	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion D_2			
				S 43	S 75	berechnet γ	gefunden γ
1	800 Äther	4	bl. grün	0,226	0,194	36	30
2	800 Äther	4	grüngrau	0,352	0,226	42	35
3	800 P.-Ä.	4	bl. grün	0,119	0,215	36	32
4	800 Benzol	4	grün	0,119	0,233	36	35
5	800 P.-Ä.	4	grün	0,420	0,477	72	70
6	800 Benzol	4	grün	0,417	0,469	72	69
7	200 P.-Ä.	1	olivgrau	0,393	0,117	36	18
8	200 P.-Ä.	1	s. bl. grün	0,272	0,201	36	31

Auch aus diesen Versuchsergebnissen geht überzeugend hervor, daß die zugegebene Menge D_2 in der oben erwähnten Größenordnung zurückgefunden wird. Die beiden letzten Spalten der Tabelle lassen erkennen, daß nur bei vorangegangener Adsorption der Vitamin D-haltigen Lösung an Aluminiumoxyd eine quantitative Erfassung des Vitamins möglich ist; wird die Lösung nicht chromatographiert, dann treten Fehlbeträge bis zu 50% auf.

Zusammenfassung.

Die zur Vitamin D_2-Bestimmung bekannten spezifischen Farbreaktionen nach Halden und H. Brockmann werden durch die Unbeständigkeit des erhaltenen Farbtones und dieser durch Fettbegleitsubstanzen empfindlich gestört. Es gelingt, eine für Vitamin D spezifische, im Farbton beständige Reaktion bei Verwendung einer 20%igen Antimontrichlorid- und 5%igen Guajakol-Lösung in Chloroform. Die Empfindlichkeit der Reaktion

ist 1:200000. Es können quantitativ 15 γ in 2,8 ml Chloroform nachgewiesen werden bei tunlichster Einhaltung der beschriebenen Versuchsbedingungen.

Der Einfluß der Sterine auf die Reaktion ist sehr gering, doch werden die Empfindlichkeit und die Spezifität dann vermindert, wenn sehr große Mengen dieser Begleitstoffe vorhanden sind. Mit Hilfe der Adsorption an frisch behandeltes, bei 120° erhitztes Aluminiumoxyd können störende Begleitstoffe abgetrennt werden. Das Vitamin D_2 wird dabei in einer scharf umrissenen Zone festgehalten, die im UV.-Licht weiß aufleuchtet.

Die vorliegende Methode ist geeignet zur mengenmäßigen Bestimmung von Vitamin D in tierischen und pflanzlichen Fetten, in Milch und Milcherzeugnissen, in Kindernährmitteln, bestrahlten Hefen und pharmazeutischen Präparaten. Um die hier auftretenden, störenden Begleitstoffe auszuschalten, werden die Präparate nach der Extraktion des Vitamins D verseift, und der unverseifbare Anteil wird an Aluminiumoxyd adsorbiert. Dabei wird das Vitamin D bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift immer in einer charakteristischen schmalen Zone festgehalten, die im Tageslicht gelb bis rosafarben erscheint. Durch die Anwesenheit von Vitamin A, Provitamin A und anderen Carotinoiden kann die Reaktion gestört werden, so daß auch hier eine chromatographische Auftrennung erforderlich ist, die sich aber leicht durchführen läßt.

Literatur-Verzeichnis.

[1] Diemair, W. u. G. Manderscheid: Deutsche Lebensm. Rundschau **44**, 240 (1948). – [2] Brockmann, H. u. Yung Hwang, Z. physiol. Chem. **241**, 129 (1936). – [3] Windaus, A.: Z. physiol. Chem. **244**, 219 (1936); **245**, 168 (1937). – [4] Merck, K. u. L. Merck: E. P. 491653 (1937). – [5] Diemair, W. u. W. Fresenius: Diese Z. **120**, 313 (1940); Diemair, W. u. W. Fresenius: Dtsch. Molkereiztg. **62**, 228 (1941); Scheer, K.: Med. Welt **15**, 115 (1941); Scheer, K.: Z. Kinderheilkunde **62**, 104 (1940); Scheer, K.: Münch. med. Wochenschr. **1938** 1346; vgl. W. Diemair u. W. Fresenius, a. a. O. – [6] Lembke, A.: Südd. Molkereiztg. **24**, 290 (1947).

Professor Dr. Dr. W. Diemair, (16) Frankfurt a. M., Inst. f. Lebensmittelchemie, Paul Ehrlichstraße 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Kurtenacker . L. Acker . H. Freytag.

Literatur. E. Thilo: *Anorganische Chemie in Frage und Anwort.* IV, 118 Seiten mit 3 Abbildungen. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1948. Preis brosch. DM 4.–.

In Frage und Antwort wird der Studierende durch das Gesamtgebiet der allgemeinen und anorganischen Chemie geführt, durch den Stoff, der etwa der üblichen Anfangsvorlesung der anorganischen Chemie entspricht. Es werden etwa 650 Fragen gestellt, davon betreffen ungefähr 150 die allgemeinen Grundlagen und 500 die systematische anorganische Chemie. Die Fragen sind nach Möglichkeit so gestellt, daß andere Zusammenhänge aufgezeigt werden, als sie in der üblichen Aufzählung im Lehrbuch zum Ausdruck kommen. Der Studierende wird also zum Nachdenken angeregt und dazu angehalten, den Stoff gründlich durchzuarbeiten. Die Antworten sind kurz und eindeutig formuliert. Wo es angebracht erscheint, wird der in Frage kommende Vorgang erklärt. Das Büchlein kann jedem Studierenden als Mittel zur Vertiefung seiner Kenntnisse warm empfohlen werden. – Die Formulierung chemischer Reaktionen, besonders der etwas verwickelteren Oxydations-Reduktionsvorgänge macht den Anfängern erfahrungsgemäß Schwierigkeiten. Vielleicht wäre es möglich, in einer Neuauflage die Aufstellung solcher Reaktionsgleichungen in Ionen- und Molekülform mehr als bisher zu berücksichtigen.

H. Ulich: *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.* Fünfte verbesserte Auflage, XVI, 341 Seiten mit 84 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1948. Preis geb. DM 12.–.

Das bekannte und viel benutzte Werk, dessen 4. Auflage im Jahre 1942 erschienen ist[1], war einige Jahre lang vergriffen. Die Neuauflage ist noch von dem im Jahre 1945 aus dem Leben geschiedenen Professor Dr. H. Ulich vorbereitet und durchkorrigiert worden. Wesentliche Veränderungen gegenüber der 4. Auflage sind nicht zu verzeichnen. Die chemische Fachwelt und nicht zuletzt die Studierenden der Chemie werden das Wiedererscheinen des ausgezeichneten Lehrbuches dankbar begrüßen. A. Kurtenacker.

[1] Vgl. diese Z. **125**, 287 (1943).

Eine Methode zur acidimetrischen Titration stark gefärbter Flüssigkeiten mit Hilfe eines Indikators beschreibt E. Kröller[1]. Die gefärbte Lösung wird mit Äther (Schichthöhe etwa ½ cm), einigen Tropfen Formalin (35%) und 4–5 Tropfen einer gesättigten Lösung von Diphenylcarbazid in Methanol versetzt. Der Äquivalenzpunkt wird durch den Umschlag der Indikatorfarbe in der Ätherschicht angezeigt. Die Farbe wechselt von gelb (sauer) nach violettrot (alkalisch). Umschlagspunkt bei p_H 5–6. L. Acker

Zur Revision des Oxydationspotentials der Orthophenanthrolin- und Dipyridyl-Eisen(II)-Komplexe wiederholten David N. Hume und I. M. Kolthoff[2] die Versuche von G. H. Walden, L. P. Hammett und R. P. Chapman[3], die den Orthophenanthrolin-Eisen(II)-Komplex als einen Redox-Indikator mit dem Oxydationspotential von 1,14 V und einer ausgeprägten Farbänderung bei 1,20 V beschrieben. Die Überprüfung ergab, daß das Oxydationspotential sowohl des Fe(II)-orthophenanthrolins, als auch des Fe(II)-α,α'-Dipyridyls in molarer Schwefelsäure oder Salzsäure nicht 1,14 V, sondern 1,06 V beträgt. Im ersteren Falle wurden für die Farbänderung 1,12 V gefunden. H. Freytag

---

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker . A. Eichler . H Freytag.

Literatur. G. O. Müller: *Praktikum der qualitativen anorganisch-chemischen Analyse.* Kl. 8°. VIII, 164 S. mit 30 Tabellen. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1948. Preis kart. DM 5.80.

In den drei Hauptteilen des Büchleins werden die Methoden der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe behandelt, und zwar im I. Teil die Vorproben, im II. Teil die Reaktionen und Trennungsgänge der Kationen, im III. Teil die Reaktionen und ein vom Verfasser neu vorgeschlagener Trennungsgang der Anionen. Ein IV. Teil des Praktikums dient dazu, einige chemische Grundbegriffe und Grundgesetze zu erläutern.

Bei dem neuen Trennungsgang der Anionen finden Barium-, Nickel- und Silbersalz als Gruppenreagenzien Anwendung, wodurch die Anionen in 4 Gruppen getrennt werden sollen. Der Trennungsgang weist aber erhebliche Mängel auf; er ist ungenügend durchgearbeitet.

---

[1] Dtsch. Lebensm. Rundschau **44**, 31 (1948).
[2] J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1895 (1943).
[3] Ebenda **53**, 3908 (1931); **55**, 2649 (1933); vgl. diese Z. **93**, 457 (1933); **97**, 204 (1934).

Die Angaben bei den Einzelreaktionen und den Trennungsgängen sind so kurz gehalten, daß ein Anfänger kaum imstande sein dürfte, an Hand des Praktikums allein eine qualitative Analyse sachgemäß durchzuführen. Das Praktikum ist aber wohl auch nur als Ergänzung zu Vorlesungen oder anderweitigen Unterweisungen gedacht. Die zahlreichen Fehler im Text, die dazu angetan sind, einen Anfänger zu verwirren, sollten in einer Neuauflage beseitigt werden.

Als Gegenmittel bei inneren Säureverätzungen wird an zwei Stellen Trinken von Magnesiamixtur empfohlen (Erste Hilfe bei Unfällen, 1. Umschlagseite)! A. KURTENACKER

Eine volumetrische Methode zur Mikrobestimmung des Wassers in Mineralien, die sich an die von A. G. HYBINETTE und A. A. BENEDETTI-PICHLER[1] anlehnt, veröffentlicht C. L. RULFS[2]. Bei dieser wird das durch Erhitzen in einer Mikromuffel nach PREGL aus der Substanz ausgetriebene Wasser, es soll 2–15 mg betragen, wie üblich in einem Sammelröhrchen aufgefangen. Durch einen kalten Luftstrom, der von außen gegen dies Röhrchen gerichtet wird, wird die Kondensation gesichert. Wenn alles Wasser aufgefangen ist, wird das Sammelröhrchen auf die eine von vier Öffnungen eines mit Deckel verschlossenen Titrierbechers aufgesetzt und mit 5 ml KARL-FISCHER-Reagens (1 Mol Jod, 2 Mol Schwefeldioxyd und 8 Mol Pyridin) durchgespült. Unter Nachwaschen mit einigen Tropfen einer vollständig wasserfreien Flüssigkeit (Pyridin, Äthyl- oder Methylalkohol oder dergl.) wird das Röhrchen abgenommen, worauf unverzüglich an die Bürette mit der Rücktitrierflüssigkeit angeschlossen wird. Diese Flüssigkeit besteht aus synthetischem wasserfreien Methylalkohol, dem 2–3 g Wasser je Liter zugefügt werden. Der Endpunkt der Titration wird elektrometrisch festgestellt, die erforderliche Rührung erfolgt mittels einer kleinen, in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen Stahlnadel, welche durch einen sich drehenden Magneten von außen mitgenommen wird. Sie wird einfach auf den Boden des Gefäßes gelegt. Behufs Zu- und Ableitung des Titrations-Stromes sind durch den Deckel des Gefäßes zwei Zuführungsröhren aus Glas für die Elektroden geführt, welche an ihrem unteren Ende die aus Platindraht bestehenden Elektroden tragen. Eine vierte Öffnung im Deckel dient dazu, die vom Titriermittel verdrängte Luft entweichen zu lassen. Die Fehlergrenze der Methode, welche sehr schnelles Arbeiten gestattet, liegt im allgemeinen unter 1% des Gesamtwertes, die Übereinstimmung zwischen zwei Bestimmungen beträgt 0,5%. Die der Arbeit beigefügten Zeichnungen erläutern die vom Autor entwickelte Apparatur. A. EICHLER

Über die polarographische Bestimmung von Kalium, Natrium und Lithium stellten IGNACE ZLOTOWSKI und I. M. KOLTHOFF[3] eingehende Versuche an. Danach erwies sich Tetraäthylammoniumhydroxyd als Trägerelektrolyt geeigneter als die bisher benutzte Tetramethylverbindung, da

[1] Mikrochemie **30**, 23 (1942).
[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 338 (1948).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 473 (1942).

das Tetraäthylammonium-Ion bei einem um etwa 0,2 Volt negativeren Potential entladen wird als das entsprechende Methyl-Ion. Die alkoholischen und wässerigen Lösungen beider Hydroxyde scheiden beim Stehen einen Niederschlag ab, während welchen Vorganges der Reststrom der Lösungen abnimmt. Um die dadurch bedingten, bisher nicht beachteten Fehler zu vermeiden, empfehlen die Verfasser die Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösungen 5–10 Tage im Dunkeln stehen zu lassen und dann zu filtrieren. Die Filtrate sind einige Wochen hindurch unverändert haltbar.

Zur Feststellung des Einflusses der Tropfzeiten auf den Diffusionsstrom wurden verschieden weite Capillaren benutzt, die zur Einstellung verschiedenen Hg-Druckes mit einem Hg-Behälter in Verbindung standen.

Kalium und Natrium können aus einer 50% Äthanol enthaltenden Lösung mit einer Genauigkeit von 3% bestimmt werden. Die Konzentration des Tetraäthylammoniumhydroxyds muß wenigstens 50mal größer als die der Alkali-Ionen sein. Lithium wird am besten in einem 80%igen Äthanol-Wasser-Gemisch ermittelt, in dem Kalium und Natrium gut definierte Diffusionsstufen liefern. In 50%igem Äthanol ist der gemessene Diffusionsstrom für Kalium-Natrium-Mischungen innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs gleich der Summe der Diffusionsströme der Komponenten.

LiOH kann in 50%igem Äthanol als Trägerelektrolyt zur Bestimmung von Kalium und Natrium oder von beiden zusammen benutzt werden, wenn die LiOH-Konzentration 40–100mal größer als die der anderen Alkali-Ionen ist.

In einem Gemisch von Kalium, Natrium und Lithium, bei Anwesenheit von Tetraäthylammoniumhydroxyd als Trägerelektrolyt in 80%igem Äthanol, entspricht die erste Diffusionsstufe der Summe von Kalium und Natrium, die zweite der Lithium-Konzentration.

In einer anderen Arbeit[1] wiesen die Verfasser eine befriedigende Übereinstimmung der experimentell bestimmten Diffusionsströme der Alkalimetalle mit den nach der Gleichung von Ilkovič[2] berechneten Werten nach. Innerhalb der untersuchten Konzentrationsbereiche wurden die Halbstufen-Potentiale von Natrium, Kalium und Lithium in Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen konstant gefunden. H. Freytag.

Für den Mikronachweis des Natriums als Natrium-Uranylacetat gibt R. Klockmann[3] eine zweckmäßige Ausführungsform an. Als Reagens dient eine Mischung von 1 Vol. 10%iger Ammoniumacetatlösung (A) und 5 Vol. 10%iger Uranylacetatlösung (B). Zur Herstellung von 10 ml Lösung A neutralisiert man 1,2 ml 20%iges Ammoniak mit Essigsäure gegen Lackmus und verdünnt mit dest. Wasser. B ist eine Lösung von 1 g Uranylacetat in 10 ml Wasser, der man 10 Tropfen Eisessig hinzufügt. Trübt sich die Flüssigkeit beim Mischen von A und B, so läßt man den Niederschlag absitzen und verwendet die überstehende klare Flüssigkeit. Das fertige

[1] J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1297 (1942).
[2] Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 498 (1934); vgl. diese Z. **107**, 134 (1936).
[3] Pharm. Zentralhalle **87**, 165 (1948).

Reagens entspricht etwa der Zusammensetzung $NH_4C_2H_3O_2 \cdot UO_2(C_2H_3O_2)_2$ und zeigt einen p_H-Wert von ungefähr 4; es ist, gut verschlossen aufbewahrt, längere Zeit haltbar.

Zum Natriumnachweis bedeckt man eine Spur der fein gepulverten Probe oder den Trockenrückstand der zu untersuchenden Lösung mit einem Tropfen der Reagenslösung. Beim Vorliegen von Natriumsalz löst sich bereits nach einigen Sekunden eine Unzahl der typischen Tetraeder des Natrium-Uranylacetates von den Körnchen der Probesubstanz ab und verteilt sich in kurzer Zeit über das ganze Gesichtsfeld. Man beobachtet unmittelbar nach Zugabe des Tropfens, da sich die Kryställchen nach längerer Zeit zu verzerrten Formen auszuwachsen pflegen.

Der Nachweis des Natriums gelingt noch neben etwa dem doppelten Überschuß an Kalium. Größere Kaliummengen stören, ebenso sollen andere Alkalimetalle, Magnesium und die schweren Metalle vorher abgetrennt werden. A. Kurtenacker

Die Krystallwinkel und die krystalloptischen Verhältnisse am Kupferpyridinperchlorat, das beim Mikronachweis von Kupfer- oder Perchlorsäure Anwendung finden kann, sind von A. C. Shead und Ph. S. Bailey[1] genau festgestellt worden. Die stumpfen Winkel des unter dem Mikroskop als gleichseitiges Parallelogramm erscheinenden Querschnittes der Krystalle betragen 107°, die Auslöschung ist symmetrisch und liegt in den Diagonalen des Parallelogramms. A. Eichler

Zur Trennung der Metalle der „Goldgruppe" (Hg, Au, Pt, Pd, Rh, Ir) haben O. König, William R. Crowell und A. A. Benedetti-Pichler[2] das von A. A. Noyes und W. C. Bray[3] ausgearbeitete Verfahren für die Mikroanalyse der Größenordnung 10–100 γ herangezogen und in geeigneter Weise ausgebaut. Im Gegensatz zur Makromethode wurde das Goldchlorid nur in Abwesenheit von Quecksilber mit Äthylacetat ausgezogen, bei Gegenwart von Quecksilber aber mit Natriumnitrit gefällt. Das Quecksilber fällten die Verff. nach dem Vorgang von C. Mahr[4] mit Reineckes Salz, $NH_4(SCN)_4Cr(NH_3)_2$. Zur Trennung des Platins von Palladium, Rhodium und Iridium wurde das Verfahren der hydrolytischen Fällung der wasserhaltigen Oxyde[5] der drei zuletzt genannten Oxyde herangezogen. Palladium wurde von Rhodium und Iridium durch Fällung mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung getrennt und das Rhodium vom Iridium durch Fällung mit Kaliumnitrit oder Kaliumäthylxanthogenat.

In besonderem Abschnitt werden einige neue Verfahren für den Nachweis von Palladium, Rhodium und Iridium angegeben. Bezüglich der Untersuchung von Legierungen aus den genannten Elementen wurden noch

---

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 1 (1947).
[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 281 (1948).
[3] A System of Qualitative Analysis for the Rare Elements, New York 1927.
[4] Diese Z. **104**, 241 (1936).
[5] Gilchrist, R. u. E. Wichers: J. Americ. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935).

folgende Fragen geklärt: 1. Herstellung der Untersuchungslösung für die Analyse; 2. Extraktion des Goldes mit Äthylacetat. 3. Fällung des Goldes mittels Schwefel(IV)-oxyd. 4. Durch das bei der Abtrennung von Ruthenium zugefügte Perchlorat hervorgerufene Störungen.

Auf der Suche nach geeigneten Reagenzien für den Mikronachweis von *Gold* und *Platinmetallen* fanden W. R. Crowell und O. König[1] im Hexamethylentetramin oder seinen Salzen, z. B. im Helmitol (Hexamethylentetramin-anhydromethylencitrat) eine Verbindung, die mit den genannten Metallen charakteristisch geformte Krystalle bildet. Nur wenn das Metall als einfaches Kation und nicht als komplexes Chlorid-Anion vorliegt, wie etwa als Palladium(II)-chlorid oder Rhodium(III)-chlorid, entstehen amorphe Niederschläge. Die Erfassungsgrenzen, die Grenzkonzentrationen und die Größenverhältnisse der Krystalle werden genau angegeben. Im *Phenoxtin* (Phenoxatiin) haben dieselben Autoren[2] ein sehr empfindliches Tüpfelreagens auf *Palladium* gefunden. Allerdings muß Gold vor der Prüfung entfernt werden, da es offenbar infolge Reduktion zu met. Gold durch rote bzw. violette Färbung stört. OsO_4'', Os''', Ru''' und $RuCl_6''$-Ionen stören durch ihre Eigenfärbung. Das als 10%ige Lösung in Aceton angewandte oder auf Filtrierpapier aufgetragene Reagens gibt mit schwach salzsauren Palladiumlösungen eine starke Gelbfärbung. Es ist aus Diphenyloxyd und Schwefel leicht nach Friedel-Crafts herzustellen, außerdem im Handel erhältlich. Ferner haben sich *Thioglykolsäure* und *Thioäpfelsäure* als sehr empfindliche und spezifische Tüpfelreagenzien für Palladium erwiesen[3]. Die anderen Metalle der „Goldgruppe" nach Noyes und Bray stören infolge der Farblosigkeit oder Löslichkeit ihrer Verbindungen mit diesen Reagenzien nicht, außer Quecksilber(II). Silber erzeugt einen orangefarbigen und Kupfer einen gelben Niederschlag. Sowohl das zwei- als auch das vierwertige Palladium-Ion geben die Reaktion, sei es als einfaches oder komplexes Ion, und die Empfindlichkeit ist mit einer Erfassungsgrenze von 0,05 γ und einer Grenzkonzentration von 1:100000 sehr groß. Den sonst bei Thiosäuren beobachteten üblen Geruch haben die beiden hier verwendeten Säuren nicht. A. Eichler

Für die Bestimmung kleinster Beryllium-Mengen in der Größenordnung weniger γ des Elementes besonders in Silicaten, Tonerde-Mineralien und ähnlichen Stoffen benutzen W. Fischer und Jos. Wernet[4] die in alkalischer Lösung mit Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon) eintretende kornblumenblaue Farbe. Auf diese Reaktion hat erstmalig H. Fischer im Jahre 1926 aufmerksam gemacht[5]. Da viele andere Elemente mit

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 303 (1948).

[2] König, O. u. W. R. Crowell: Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 298 (1948).

[3] König, O. u. W. R. Crowell: Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 300 (1948).

[4] Angew. Chem. **60**, A, 129 (1948).

[5] Vgl. Fresenius R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. IIa, S. 48–54; ferner Komarovski A. S. u. J. M. Korenman: diese Z. **94**, 247 (1933).

Chinalizarin gleiche oder ähnliche intensive Färbungen erzeugen und weil ferner viele Salze dadurch stören, daß sie die Einhaltung eines genügend kleinen Volumens verhindern, ist eine Abtrennung der unerwünschten Bestandteile erforderlich. Auch die mit Natronlauge ausfallenden Stoffe verhindern die Anwendung der Reaktion, selbst dann, wenn sie durch Zusatz von Tartraten wie Seignettesalz in Lösung gehalten werden, denn Tartrate ändern, wie H. Fischer nachgewiesen hat, den Farbton der Chinalizarinlösung. Unter Beobachtung obiger und anderer Umstände haben die Verff. eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, die im folgenden gekürzt wiedergegeben wird.

Die eingewogene Substanz, die nach Möglichkeit mehr als 10–15 γ Berylliumoxyd enthalten soll, wird auf eine geeignete Weise durch sauren oder alkalischen Aufschluß in Lösung gebracht und der nach Abscheidung der Kieselsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure erhaltene Rückstand nach Schmelzen mit Natriumpyrosulfat mit der Hauptlösung vereinigt. Aus möglichst geringem Volumen wird sodann das Eisen durch Ausäthern entfernt, und darauf werden, sofern erforderlich, die mit Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle entfernt. Die auf 70–80 ml eingedampfte Flüssigkeit sättigt man dann zur Entfernung des Aluminiums nach Zusatz von 4 g Ammoniumchlorid unter gutem Umrühren bei 0° mit Salzsäuregas[1]. Die durch Filtrieren durch eine Glasfritte G 3 vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit wird durch Eindampfen vom Säureüberschuß befreit und siedend in einem Volumen von etwa 50 ml gegen Methylrot ammoniakalisch gemacht. Sollte die Lösung sehr weitgehend ausgeäthert worden sein oder aus einem anderen Grund kein Eisen enthalten, so sind vor dieser Fällung einige mg Eisen(III)-chlorid zuzugeben. Nach dem Abkühlen wird filtriert, ausgewaschen und auf Nachfällung geprüft. Ausgewaschen wird mit heißer, gegen Methylrot ammoniakalischer 2%iger Ammoniumchloridlösung. Der das Beryllium enthaltende Niederschlag wird in einem Silbertiegel, welcher in einem Porzellanschutztiegel steht, verascht und mit 0,4 g Natriumhydroxyd ¼ Stunde, zuletzt bei Rotglut, geschmolzen. Die unter möglichster Verteilung auf die Tiegelwand erstarrte Schmelze wird nach den Angaben von G. Rienäcker[2] unter Eiskühlung mit etwa 5 g kleingestoßenem Eis aufgenommen und wenn die Lösung durch Manganat grün gefärbt ist, mit wenig Alkohol versetzt. Die erhaltene Lösung wird in einen 25 ml-Meßkolben filtriert, der Tiegel zweimal mit Eis nachgespült und das Filter mit einer zimmerwarmen Lösung von etwa 0,1 g Natriumhydroxyd und dann mit Wasser ausgewaschen. Durch das Aufnehmen der Schmelze mit Eis wird die hydrolytische Spaltung des Natriumberyllats vermieden.

5 ml der im Kolben durch das Auswaschen bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit werden mit Chromotropsäure auf Titan geprüft. Bei Gegenwart von nur wenig Titan läßt sich die Farbreaktion mit Chinalizarin durch Zu-

[1] Nach Gooch F. A. u. F. S. Havens; vgl. Fischer W. u. W. Seidel: Z. anorg. Chem. **247**, 333 (1941).

[2] Diese Z. **88**, 29 (1932).

gabe von Seignettesalz und entsprechende Kompensation trotzdem durchführen. Andernfalls muß von vornherein eine der angegebenen Sondervorschriften eingehalten werden.

In 2 weiteren Millilitern der Lösung bestimmt man die Alkalität durch Titration mit einer 0,1 n Säure gegen Methylrot. Auf Grund des dabei erhaltenen Ergebnisses werden nun 10 ml der Lösung durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure bzw. Lauge auf ein Volumen von 15 ml mit einer NaOH-Normalität von 0,3 gebracht. Diese Lösung wird mit einer ebenfalls 0,3 n alkalischen Vergleichsreihe durch die Chinalizarin-Reaktion verglichen, wobei Mengen von 1 bis 2 γ Berylliumoxyd, d. h. 3 bis 5 γ in der Gesamteinwaage oder $2 \cdot 10^{-4}$% bei 2 g Einwaage noch bestimmt werden können. Zur Kennzeichnung der Genauigkeit der Methode sei mitgeteilt, daß die Verff. 15 Proben mit einem Gehalt an Berylliumoxyd von 0,001 bis 0,003% durch 4 verschiedene Analytiker untersuchen ließen, die bei 2–4 Parallelbestimmungen Werte erhielten, deren größte Abweichung etwa 20% betrug. A. Eichler

Die bei der colorimetrischen Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb störenden Metalle wie Eisen, Aluminium, Mangan, Titan, Kupfer u. a. entfernt E. Abrahamczik[1] nach dem Ausschüttelungsverfahren, da hierbei nicht die Gefahr der Adsorption der unter Umständen äußerst geringen Mengen Magnesiums an den Niederschlägen auftritt. Zur Ausschüttelung eignen sich besonders die Verbindungen der Metalle mit Acetylaceton $\left[\mathrm{CH_3-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{C}-CH_3}\right]$, die im Überschuß des Fällungsmittels selbst und in anderen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Zur Abtrennung der störenden Metalle werden die auf ihren Magnesiumgehalt zu untersuchenden Lösungen mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit einer Lösung von Acetylaceton in Tetrachlorkohlenstoff, die schwerer ist als Wasser, also z. B. mit einer Lösung von 1 Teil Acetylaceton in 4 Teilen Tetrachlorkohlenstoff, ausgeschüttelt. Beim Ablassen der schweren Phase muß eine an der Grenzfläche auftretende Haut bei der wäßrigen Phase bleiben. Nach ein oder zwei Ausschüttelungen wird durch Tetrachlorkohlenstoff allein der Rest der Metall-Acetylacetonate herausgewaschen, worauf die wäßrige Lösung mit Salzsäure angesäuert und die in der Enolform darin gelöste Hauptmenge des Acetylacetons mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt wird. Die letzten Reste von Acetylaceton können durch Bromwasser, dessen Überschuß durch Sulfit zerstört wird, beseitigt werden. Nach der restlosen Beseitigung des Acetylacetons wird die colorimetrische Magnesiumbestimmung in üblicher Weise vorgenommen. A. Eichler

Zum Nachweis von Zink verwendet K. Komárek[2] die Tatsache, daß das Gleichgewicht:

$$2\ \mathrm{Fe(CN)_6'''} + 2\ \mathrm{J'} \rightleftarrows 2\ \mathrm{Fe(CN)_6''''} + \mathrm{J_2},$$

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 209 (1947).
[2] Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 453 (1938).

das in neutraler Lösung weitgehend auf der linken Seite liegt, durch Zinksalz zugunsten der rechten Seite verschoben wird[1]. An dem Auftreten des freien Jods können sehr kleine Mengen Zink erkannt werden.

Für verdünnte (etwa 0,001 molare) Zinklösungen verwendet man folgendes Lösungsgemisch: 5 ml 0,01 n $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, 5 ml nach Treadwells Vorschrift bereiteter Stärkelösung, 1 ml einer gesättigten NH_4-acetatlösung und 1 ml 10%iger KJ-Lösung. Benutzt man verdünntere Stärkelösungen, so wird die erhaltene Färbung braun statt blau. Für sehr verdünnte Lösungen beträgt das günstigste Mengenverhältnis zwischen der Reaktions- und der Zn-haltigen Lösung 1:1 bis 1:2. Mit 0,001 m Zn-Lösung bekommt man eine starke Reaktion, während Ammoniumsulfid nicht mehr reagiert. Zweckmäßig arbeitet man mit 5 ml-Reagensröhrchen und fügt zu 1 ml Reaktionslösung 1–2 ml Prüflösung. Starke Verdampfung des Reaktionsgemisches ist zu vermeiden, weil positive Reaktion dann selbst in Zn-Abwesenheit auftritt. Deshalb kann diese Methode nicht als Tüpfelmethode auf Filtrierpapier benutzt werden. Die Zinkmenge läßt sich wie folgt angenähert schätzen: 5 ml des stets frisch bereiteten Reaktionsgemisches geben mit 1 Tropfen molarer $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung sofort starke Reaktion. Bei 0,1 m Lösung gibt unter gleichen Bedingungen 1 Tropfen deutliche Reaktion, ein weiterer Tropfen liefert starke Färbung. Bei einer 0,01 m Lösung liefern 5 Tropfen deutliche Färbung, hingegen bleibt jede Reaktion bei 0,001 m Lösung aus, selbst nach Zufügung von 40 Tropfen. – Oxydierende und reduzierende Substanzen stören. Sind störende Verunreinigungen nachgewiesen, so wird das Zn aus der zu prüfenden Lösung mit überschüssigem Ammoniumsulfid ausgefällt, das ZnS sorgfältig gewaschen, auf dem Filter in HCl gelöst und diese Lösung zur Trockne gebracht. – Alle mit $(Fe(CN)_6)^{\prime\prime\prime}$ reagierenden Kationen müssen vor der Prüfung auf Zn entfernt werden. Aus dem amphoteren Verhalten des Zn kann hierbei Nutzen gezogen werden. In saurer Lösung werden zuerst die Kationen der I. und II. Gruppe ausgefällt. Das Filtrat wird von H_2S durch Kochen befreit, dann mit Alkali versetzt. Anwesenheit von NH_4-Salzen muß vermieden werden. Aluminate stören die Reaktion nicht, die gefärbten Chromate nur, insoweit sie in großer Menge im Verhältnis zum Zn vorliegen. Zn läßt sich bei einiger Vorsicht quantitativ als Hydroxyd abscheiden. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und abfiltriert, dann mit wenig n Alkali gelöst, die Lösung filtriert, mit 1 Tropfen p-Nitrophenol und dann mit n HCl versetzt und bis zum Verschwinden der gelben Färbung geschüttelt. Liegt nur wenig Substanz zur Analyse vor, so werden die Metallsulfide abgeschieden, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig n Lauge aufgenommen und stark zentrifugiert, die klare Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, mit etwas Ammoniumacetat versehen. Durch Erhitzen wird dieses zerstört, der Rückstand mit Wasser oder 0,01 n Säure aufgenommen, ein Teil hiervon auf oxydierende oder reduzierende Substanzen, der andere Teil auf $Zn^{\cdot\cdot}$ geprüft.

H. Freytag

Die acidimetrische Bestimmung des Aluminiums, von K. Komárek[2] vorgeschlagen, erfolgt nach der Reaktionsgleichung $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$. Als Indikator wird Bromphenolblau verwendet (nach Vorschrift von I. M. Kolthoff: 0,05 g Tetrabromphenol-sulfophthalein in 10 ml Alkohol warm gelöst und mit Wasser auf 50 ml verdünnt).

---

[1] Lang, R.: Diese Z. **79**, 161 (1930); **93**, 21 (1933).

[2] Coll. Trav. chim. Tchèques **11**, 189 (1939).

Man versetzt die zu prüfende Aluminiumsalzlösung mit 1 Tropfen einer 1%igen alkohol. Phenolphthaleinlösung und soviel n Alkalilauge, daß die Intensität der Rotfärbung nicht mehr zunimmt. Nach gründlichem Durchschütteln und einer Wartezeit von 5 Minuten, um das Eindringen des Alkalis in den $Al(OH)_3$-Niederschlag zu ermöglichen und so die Bildung basischen Sulfats zu verhindern, gibt man tropfenweise und unter Umschütteln n HCl hinzu bis zur Entfärbung und beseitigt den geringen Säureüberschuß nach einigen Augenblicken mit 0,1 n Alkalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung. Zur Suspension von $Al(OH)_3$ in der schwach alkalischen Lösung gibt man 4–5 Tropfen des Bromphenolblau und titriert nun mit 0,1 n Salzsäure bis zum Verschwinden der Trübung und zur beständigen Gelbfärbung. Das Ende der Titration zeigt sich durch Abnahme der Trübung an. Sollte sich die Lösung während der Titration zu sehr verdünnen, so muß noch gegen Ende Indikator zugesetzt werden, bis dessen Konzentration den ursprünglichen Wert fast erreicht. Wenn die Lösung ganz klar geworden ist und die gelbe Färbung während 5 Minuten bestehen bleibt, versetzt man sie noch mit 1–5 ml 0,1 n Salzsäure und erwärmt sie leicht bis zum Auflösen der $Al(OH)_3$-Reste. Nach Abkühlung titriert man mit 0,1 n Alkalilauge bis zum ersten Umschlagen der klaren gelben Färbung nach Gelbgrünbräunlich und stellt mit 0,1 n Salzsäure die ursprüngliche gelbe Farbe wieder her. Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein. Das Flüssigkeitsvolumen ist stets auf einem Minimum zu halten. (Endvolumen etwa 80 ml). Die gewonnenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein, wenn höchstens 0,04 g Al zugegen sind (Differenz in %: —1,3 bis —0,4). 1 ml 0,1 n HCl entspricht 0,0009 g Al. Die Titrationsdauer beträgt 30 Minuten. Bei Al-Mengen bis zu 0,3 g (Fehlergrenzen: —1,0 bis —0,6%) verwendet man 0,5 n HCl. Endvolumen etwa 490 ml bei gleicher Dauer.

Für die Bestimmung sehr kleiner Al-Mengen empfiehlt sich folgender Gang: Der $Al(OH)_3$-Niederschlag, erhalten mit 0,1 n Alkalilauge und 0,1 n HCl gemäß Vorigem wird 5 Minuten lang zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird abpipettiert und der Rückstand mit 0,1 n HCl nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Bromphenolblau titriert. Es genügt eine Zentrifuge mit 980 U/min. Liegen Aluminium-Mengen von etwa 0,1 mg vor, bedient man sich der Zentrifugierröhrchen und titriert mit Mikrobürette. In Lösungen, die verdünnter sind als 0,01 molar, wartet man 30 Minuten nach dem Zentrifugieren, um dem $Al(OH)_3$ Zeit zur Trennung von der kolloiden Lösung zu geben. Die Titration verläuft gegen Ende langsam. Endvolumen: 3,5 ml; Dauer: 20–30 Minuten.

Zur Erfassung kleiner Al-Mengen neben Fe werden die Hydroxyde des Al und Fe mit NH_4OH gefällt, der sorgsam heiß gewaschene Niederschlag wird auf dem Filter mit warmer Säure gelöst und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Abkühlung setzt man Alkaliüberschuß zu und erhitzt. Nach einiger Zeit wird zentrifugiert und die klare Aluminatlösung filtriert. Der Niederschlag wird in n Alkali verteilt und nach einiger Zeit erneut zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird auf das kleine Filter gebracht, mit warmem Wasser gewaschen und $Fe(OH)_3$ in Salzsäure gelöst und jodometrisch bestimmt. Die Aluminatlösung wird, wenn nötig, konzentriert und hierauf vorsichtig mit starker Salzsäure bis zur Ausfällung des $Al(OH)_3$ angesäuert. Nach Zugabe von Phenolphthalein verfährt man weiter wie beschrieben.

H. Freytag.

Die polarographische Analyse von Aluminiumlegierungen entwickelten hinsichtlich der Bestimmung von Fe, Pb, Ni und Zn I. M. Kolthoff und George Matsuyama[1]. Die polarographischen Messungen erfolgten mit dem Sargent-Heyrovský-Modell XI sowie dem üblichen Gerät. Der Sauer-

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 615 (1945).

stoff wurde bei allen Bestimmungen durch Einleiten von Stickstoff, der mit Chrom(II)-chlorid, Natronlauge und Wasser gereinigt war, entfernt. Die Temperatur betrug stets 25,0° C. Man verwendete die polarographischen Zellen von D. N. Hume und W. E. Harris[1]. Die Einschaltung der Agarbrücke muß (kurz vor Beginn der Arbeit) so erfolgen, daß keine Diffusion von KCl aus ihr in die zu polarographierende Lösung möglich ist, da Chlorid die Trennung der Fe- und Cu-Stufen stört. Sämtliche Potentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode.

Benötigte Lösungen: (**I**) 0,1proz. Bromkresolgrün: Zu 100 mg Tetrabrom-m-kresolsulfophthalein werden im Achatmörser 2,9 ml 0,005 m NaOH-Lösung zugefügt. Es wird bis zur Lösung verrieben und auf 100 ml mit Wasser verdünnt. (**II**) 0,05proz. Dithizonlösung in CCl_4: 500 mg Dithizon werden in 1000 ml CCl_4 gelöst. (**III**) 0,5proz. Gelatine: 0,5 g Gelatine werden in 100 g dest. Wasser eingeweicht, zum Sieden erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemperatur mit einigen Tropfen Toluol versetzt. (**IV**) 0,1 m HCl: 8,5 ml konstant siedender Säure werden auf 500 ml verdünnt. (**V**) 2 m Hydroxylaminhydrochlorid: 13,9 g dieser aus Wasser umkristallisierten Verbindung werden in 100 ml Wasser gelöst. (**VI**) HNO_3: 500 ml dieser Säure (d = 1,42) werden mit 500 ml dest. Wasser verdünnt. (**VII**) 2 m K-thiocyanatlösung: 19,4 g werden in 100 ml gelöst. (**VIII**) 1,25 m Na-citratlösung: 184 g Na-citrat (mit 2 Mol. Wasser) in 500 ml Wasser gelöst. (**IX**) Gesättigte Na-Citratlösung: 400 g des Reagenses (mit 2 Mol. Wasser) werden in 600 ml Wasser gelöst. (**X**) 1 m NaOH-Lösung: 5 ml gesättigter Natronlauge werden auf 100 ml verdünnt. (**XI**) 15proz. Natronlauge: 150 g NaOH in 850 ml Wasser gelöst. (**XII**) 0,1proz. Thymolblau: 100 mg Thymolsulfophthalein werden mit 4,3 ml 0,005 m Natronlauge im Achatmörser zerrieben und dann auf 100 ml verdünnt. – Herstellung der Legierungslösungen: Im 150 ml-Becherglas, das mit Uhrglas bedeckt wird, fügt man zu 1,0 g der Legierungsspäne langsam 11 ml von **XI**. Nach dem Nachlassen der Reaktion wird die Lösung zur Vervollständigung erwärmt. Dann werden 20 ml **VI** zugesetzt, nach dem Rühren wird zum Sieden bis zur leichten Stickoxyd-Entwicklung erhitzt. Die Legierung löst sich bis auf einen kleinen weißen Rückstand auf, der wahrscheinlich aus Metazinnsäure und Kieselsäure besteht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Lösung im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt (**XIII**). Sie dient zur Bereitung der Bestimmungsansätze. In gleicher Weise wird reines Al in Lösung gebracht (**XIV**). Diese ist Standardprobe zur Bestimmung der Rest- und Diffusionsstromkonstanten bei den einzelnen Ermittlungen.

Polarographische Bestimmung von Fe und Cu ohne Trennung: 10 ml **XIII** werden im 25 ml-Meßkolben mit 0,5 ml **III** versetzt und aufgefüllt. Nach O_2-Entfernung wird von dieser Lösung ein Polarogramm aufgenommen oder der Diffusionsstrom bei +0,15 und −0,15 V gemessen. Korrigiert wird dieser gegen den Reststrom von **XIV**: $i_{d\,(korr.)} = i_{d(beob.)} - i_{Rest}$. Der korrigierte i_d bei +0,15 V wird mit dem von **XIV** und der Standard-Fe-Lösung und ihr verglichen und man erhält die Fe-Menge der Probe. Den Diffusionsstrom für Cu erhält man durch Subtraktion des Diffusionsstroms bei +0,15 V von dem bei −0,15 V gewonnenen, wobei Korrektionen für den Reststrom zu machen sind. Vergleich dieses Cu-Reststroms mit dem der Standardprobe ergibt die gesuchte Cu-Menge. Sind die Fe- und Cu-Konzentrationen zu groß und ist der gesamte Diffusionsstrom größer als 20 Mikroampères, so nimmt man einen kleineren aliquoten Teil von **XIII**. Man setzt zu diesem so viel von **XIV** zu, daß das Gesamtvolumen 10 ml beträgt.

Polarographische Cu-Bestimmung in Gegenwart von viel Fe: Im 50 ml-Becherglas fügt man zu 10 ml **XIII** 0,3 ml **V** und erhitzt das Ganze zum Sieden. Nach Abkühlung

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 465 (1943).

auf Raumtemperatur wird die Lösung quantitativ in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt, man setzt 0,5 ml **III** zu und füllt mit Wasser auf. Nach O_2- Entfernung in der Zelle wird polarographiert von + 0,2 bis — 0,2 V oder der Strom bei + 0,15 und — 0,15 V beobachtet. Der Diffusionsstrom wird gegen den Reststrom korrigiert und die Cu-Menge berechnet durch Vergleich des korrigierten Diffusionsstroms mit dem an der Standard-Probe beobachteten. Genaue Messungen bei + 0,2 oder + 0,15 V sind nicht nötig. Empfohlen wird es aber, weil bei Werksanalysen eine Spur Fe(III) in der Lösung einen Diffusionsstrom bei + 0,2 V geben kann.

Polarographische Bestimmung von Pb in Gegenwart von viel Cu und Fe: Man versetzt 10 ml **XIII** im 25 ml-Meßkolben mit 1 Tropfen **XII**, neutralisiert mit **X** bis zur Änderung nach Orange und fügt davon noch 1 ml im Überschuß zu. Ferner werden zugegeben: 0,5 ml **V** und 0,5 ml **VII**. Man schüttelt bis zum Verschwinden der roten Farbe des Fe-thiocyanats. Sodann spült man die Kolbenwandung mit wenig Wasser ab, setzt 0,5 ml **III** zu und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Die in die Zelle übertragene Lösung wird wie üblich von O_2 befreit. Das Polarogramm wird von — 0,2 bis — 0,6 V aufgenommen oder der Strom bei — 0,3 und — 0,5 V gemessen. Man korrigiert gegen den Reststrom und vergleicht den korrigierten Diffusionsstrom mit der Standardprobe. Das Pb kann auch mit Dithizon extrahiert werden.

Schnellbestimmung von Ni und Zn: 10 ml **XIII** im 50 ml-Meßkolben werden mit 5 ml **X** versetzt und völlig durchgeschüttelt bis zur Wiederauflösung des ausgefällten $Al(OH)_3$. Hierauf setzt man 0,70 ml **V** und 0,50 ml **VII** unter Nachspülen der Kolbenwandung mit dest. Wasser zu, schüttelt bis zum Verschwinden der Fe-thiocyanatfärbung und gibt 5,0 ml **VIII** zu. Nach gründlicher Durchmischung setzt man 0,5 ml Pyridin, und 2 Tropfen **I** zu, neutralisiert mit **XI** bis zum Umschlag nach deutlichem Grün (p_H 4,5), versetzt mit 0,5 ml **III** und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach Entfernung des Sauerstoffs nimmt man das Polarogramm von — 0,4 bis — 1,4 **V** auf und vergleicht die Ni- und Zn-Diffusionsströme mit jenen der Standardprobe.

Trennungsmethode zur Ni-Bestimmung: Man elektrolysiert einen ausreichenden aliquoten Teil der Probelösung **XIII** zur Entfernung des Kupfers und Reduktion des Eisens. Die elektrolysierte Lösung wird im 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Pyridin versetzt, mit Wasser aufgefüllt und heftig geschüttelt. Man filtriert durch ein trockenes Filter, versetzt 20 ml des Filtrats mit 0,5 ml **III** und verdünnt im 25 ml-Meßkolben. Nach O_2-Entfernung in der Zelle wird das Polarogramm von — 0,6 bis — 1,0 V aufgenommen. Der Diffusionsstrom wird zur Ermittlung der Ni-Menge mit dem Standard verglichen.

Trennungsmethode zur Zn-Bestimmung: Zur Erleichterung der Zn-Extraktion mit Dithizon versetzt man 15 ml Probelösung **XIII** mit 0,5 ml **V** und 0,5 ml **VII** und fällt dadurch Kupfer als Rhodanid; der Niederschlag braucht nicht entfernt zu werden. Legierungen mit geringem Zn-Gehalt werden in 1 g-Menge in 25 ml konstant siedender HCl gelöst, die Lösung wird zur Entfernung des Cu-, Ni- usw. Rückstandes filtriert. Zur Cu-freien Lösung setzt man **XII**, 10 ml **IX** und Ammoniak bis zum Farbumschlag nach Grüngelb zu. Diese Lösung wird quantitativ in einen Scheidetrichter übertragen, dessen Stopfen weder eingefettet noch mit Wasser befeuchtet sein darf, und mit 10 ml **II** bis 2 Minuten geschüttelt. Die CCl_4-Phase wird in einen 125 ml-Scheidetrichter abgelassen und die wässerige Lösung erneut mit 10 ml **II** ausgeschüttelt. Die Extraktion wird fortgesetzt bis zur grünen oder purpurbräunlichen Färbung der CCl_4-Phase. Bräunlich-purpurner Schaum, der sich über der CCl_4-Phase während der Extraktion bildet, darf nicht in den Scheidetrichter gelangen. Der Schaum ist Ni-Dithizonat, das in CCl_4 wenig löslich ist. Die wässerige Lösung wird mit zwei kleinen Portionen CCl_4 geschüttelt zur Erfassung von Zn- und Pb-Resten. Dieser Anteil wird dem im 125 ml-Scheidetrichter befindlichen zugefügt und die wässerige Phase verworfen. Die vereinigten Extrakte werden mit 25 ml Wasser, das 1 Tropfen Ammoniak enthält, gewaschen. Die CCl_4-Phase wird in einen anderen 125 ml-Scheidetrichter gegeben

die ammoniakalische Lösung mit zwei kleinen Portionen CCl_4 ausgeschüttelt und diese Teile der Hauptmenge zugefügt. Die ammoniakalische Lösung wird verworfen. Zu den vereinigten Extrakten gibt man 20 ml **IV** und schüttelt 2–3 Minuten. Ist kein Cu vorhanden, so wird die CCl_4-Schicht grün. Man läßt sie in einen neuen 125 ml-Scheidetrichter ab, behandelt die HCl-Schicht mit zwei kleinen Portionen CCl_4, die dann der Hauptmenge zugefügt werden. Die HCl-Lösung hinterbleibt im Scheidetrichter mit etwas Schaum und CCl_4-Tröpfchen. 10 ml frischer **IV** werden dem Extrakt zugegeben; man schüttelt 2–3 Minuten und verwirft die CCl_4-Phase. Die HCl-Lösung wird mit 2 Anteilen CCl_4 behandelt und quantitativ in den den 20 ml-Anteil enthaltenden Scheidetrichter übertragen. Die vereinigte HCl-Lösung wird mehrmals mit kleinen Mengen $CHCl_3$ ausgeschüttelt, bis dieses farblos bleibt. Das Ni-Dithizonat ist in $CHCl_3$ löslich. Die Säurelösung wird im 100 ml-Becherglas auf einer Heizplatte zum Verjagen des $CHCl_3$ erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur gibt man die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 1 ml **III** und 1 ml Pyridin zu und verdünnt bis zur Marke mit Wasser. Nach üblicher O_2-Entfernung in der Zelle wird polarographiert, und zwar von $-0{,}2$ bis $-0{,}6$ V zur Bestimmung des Pb, von $-0{,}8$ bis $-1{,}2$ V zur Zn-Ermittlung. Die Diffusionsströme für Pb und Zn werden mit den an der Standardprobe beobachteten verglichen, die durch Verdünnen bekannter Pb- und Zn-Lösungsmengen, 30 ml **IV**, 1 ml Pyridin und 0,5 ml **III** auf 50 ml hergestellt wird.

H. Freytag

Zum Nachweis und zur Isolierung des Scandiums in physiologischem Material empfiehlt G. Beck[1] die Fällung mit der als Phytinsäure bekannten Inosit-Hexaphosphorsäure ($C_6H_6O_3[OP(OH)_3]_6$). Das Scandiumphytat ist in Salzsäure unlöslich und gegen Salpetersäure und, wie der Verf. angibt, selbst gegen Königswasser beständig. Von den entsprechenden Titan-, Zirkon- und Hafniumverbindungen unterscheidet sich das Scandiumphytat durch seine schwere Löslichkeit in Oxalat bzw. Alkalifluorid; das Thoriumphytat, das sich sonst weitgehend wie Scandiumphytat verhält, ist durch Nitriloessigsäure in Lösung zu bringen. Auf diesen oder ähnlichen Reaktionswegen ist eine Trennung von den störenden Elementen möglich. Die Zusammensetzung des Niederschlages $Sc_6C_6H_6P_6O_{27} \cdot 36\ H_2O$ entspricht dem Hexascandiumhexaquophytat. A. Eichler

Stahl und Eisen. *Über die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung mit Hilfe von Tüpfelreaktionen* sind seit der grundlegenden Arbeit von G. Thanheiser und M. Waterkamp[2] mehrere Untersuchungen ausgeführt worden.

H. Fucke und Margarete Möhrle[3] schlagen drei verschiedene Arbeitsweisen vor: Die einfachste ist das Abdruckverfahren, bei welchem der Lösungstropfen von der Stahlfläche durch direktes Aufdrücken des meist schon präparierten Tüpfelreaktionspapieres abgenommen und die entstandene Färbung sofort oder nach kurzer Nachbehandlung beurteilt wird. Bei dem Lösungsverfahren bringt man den Lösungstropfen auf ein Uhrglas oder auf eine Tüpfelplatte, trennt von störenden Elementen mit Lauge, evtl. unter Zusatz von Oxydationsmitteln, saugt die Lösung durch auf-

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 62 (1948).

[2] Arch. Eisenhüttenw. **15**, 129 (1941); Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **23**, 81 (1941); vgl. diese Z. **125**, 118 (1943).

[3] Arch. Eisenhüttenw. **18**, 47 (1944).

gelegtes Filterpapier auf, versetzt mit festem oder flüssigem Reagens und beurteilt die Färbung. Das Abscheidungsverfahren besteht darin, daß man die Ätzsäure nach der vorgeschriebenen Einwirkungsdauer mit Filterpapier absaugt. Einige Elemente, wie Kupfer, Wolfram, Titan, haben sich dann an oder auf der Stahloberfläche angereichert oder abgeschieden. Sie sind dadurch von Eisen und anderen störenden Elementen getrennt worden. Man löst die abgeschiedenen Metalle und weist sie auf der Tüpfelplatte nach.

E. Schlesinger und L. Wetternik[1] empfehlen, die zum Tüpfeln notwendige blanke Stahloberfläche durch Anschleifen mit einer Handschleifmaschine herzustellen, die mit Preßluft oder einem kleinen Elektromotor angetrieben wird. Wenn die Schleifscheibe 15–20 mm dick ist, genügt einmaliges Anschleifen, um eine hinreichend große blanke Stelle (3–4 cm) zu erhalten. Beim Arbeiten auf senkrechten Flächen ist es zweckmäßig, mit der Kante der Schleifscheibe eine ganz flache Rille horizontal zu schleifen und in diese den Tropfen zu bringen. Er wird dann mit einer Watteflocke auf die Tüpfelplatte übertragen. Wenn es jedoch irgend möglich ist, soll man vermeiden, auf senkrechten Flächen zu tüpfeln.

Für halbquantitative Schätzungen ist es notwendig, stets mit gleichbleibender Tropfengröße zu arbeiten. Die Tropfen werden am besten mit Fläschchen von 50 ml Inhalt erhalten, die sorgfältig gearbeitete Schliffe und Tropfrillen besitzen. Zur Tüpfelung eignen sich Filter Schwarzband 589[1] oder Gelbband 589[4] von Schleicher u. Schüll. Das Filter, das die Probe nach Fällung der Sesquioxyde überdeckt, wird am besten rechteckig zugeschnitten, während man die Reaktion selbst auf einem dreieckigen Filter vornimmt. Die Ätzsäuren und die zur Fällung dienende Natronlauge können häufig konzentrierter angewendet werden, als in den Arbeitsvorschriften angegeben ist. Reagenzien, die zu Nachweisen dienen, soll man jedoch nicht verstärken, da sonst die Empfindlichkeit der Reaktion in Frage gestellt wird. Es ist empfehlenswert, mit kleinsten Flüssigkeitsmengen zu arbeiten, da große Flüssigkeitsmengen auf den Proben auseinander laufen und unangenehm zu verarbeiten sind.

Für den Nachweis der verschiedenen Legierungsbestandteile werden folgende Arbeitsweisen empfohlen:

Der *Aluminium-Nachweis* erfolgt nach Fucke und Möhrle (vgl. auch Thanheiser und Waterkamp) mit Chinalizarin oder Alizarin.

Das Chinalizarin-Reaktionspapier wird durch Tränken mit einer Lösung von 10 mg Chinalizarin in 2 ml Pyridin und 20 ml Aceton hergestellt. Das Alizarinpapier stellt man durch Eintauchen in eine gesättigte alkoholische Lösung von Alizarin her. Man bringt auf die Stahlfläche 2–3 Tropfen eines Gemisches gleicher Volumina verdünnter Salz- und Salpetersäure, übersättigt nach Beendigung der Lösungsreaktion mit zwei Tropfen 20%iger Natronlauge, rührt gut um, legt zur Mikrofiltration ein Filterpapierchen auf die Lösung mit dem Niederschlag und darauf das Reagenspapier, das beim Aufdrücken etwas von der Lösung aufsaugt. Es entsteht ein blauer Fleck mit violettem Rand. Man legt das Papier über die Vertiefung einer Tüpfelplatte, in der sich einige Tropfen Eisessig befinden. Der blaue Fleck verschwindet und es entsteht je nach dem Aluminiumgehalt ein roter Ring oder roter Fleck.

[1] Stahl u. Eisen **66/67**, 262 (1947).

0,05% Aluminium können noch erkannt werden. Bei Gehalten bis 0,5% Aluminium lassen sich etwa 0,1% Aluminium unterscheiden, wenn gleichzeitig Vergleichsstähle mit bekanntem Aluminiumgehalt unter gleichen Bedingungen behandelt werden.

B. S. Evans und D. G. Higgs[1] benutzen die Reaktion mit Aurintricarboxylsäure zum Aluminium-Nachweis.

Man tränkt Filterpapier mit 0,1%iger Lösung des Reagens in Alkohol und läßt trocknen. Auf die zu prüfende Stahlfläche wird ein Tropfen mit Brom gesättigter, konzentrierter Salzsäure gebracht. Nach Entfärbung überträgt man den Tropfen in 4 Tropfen 20%iger Natronlauge, rührt um, fügt 4 Tropfen 10%iger KCN-Lösung zu, rührt wieder um und bringt nun Tropfen für Tropfen auf das Reagenspapier. Dieses wird auf einer weißen Porzellanunterlage mit einem mit 10%iger KCN-Lösung getränkten und getrockneten Filterpapier bedeckt, das man nach einigen Sekunden abhebt. Das Tüpfelpapier wird auf die Öffnung eines Becherglases gebracht, hier 15 Minuten belassen und hierauf sechsmal mit je 3–4 Tropfen 20%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen, in Aceton getaucht und trocknen gelassen. Ein scharlachroter Ring zeigt Aluminium an.

Für den *Chrom-Nachweis* verwenden Fucke und Möhrle sowie Evans und Higgs die Reaktion mit Diphenylcarbazid.

Man bringt 2–3 Tropfen eines Gemisches gleicher Teile verdünnter Salz- und Salpetersäure oder konzentrierter Salzsäure und 20%iger Wasserstoffperoxydlösung auf die Stahloberfläche, überträgt die Flüssigkeit nach beendeter Reaktion auf ein Uhrglas, versetzt hier mit einigen Tropfen Natriumperoxydlösung bis nur braunes Eisen(III)-hydroxyd vorliegt. Nun bedeckt man Lösung und Niederschlag mit einem Stückchen Filterpapier, drückt ein zweites Filterblatt darauf und bringt an den Rand des aufgesaugten Tüpfels nacheinander einen Tropfen 1–3%iger alkoholischer oder essigsaurer Lösung von Diphenylcarbazid und einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1+5). Wenn wenigstens 0,1% Chrom zugegen ist, tritt Purpurfärbung auf. Molybdate und Vanadate liefern mit Diphenylcarbazid in saurer Lösung ebenfalls Violettfärbung. Doch gelingt der Chromnachweis, wenn nicht mehr als 4% Mo zugegen sind. Von Vanadin genügen bei niedrigen Chromgehalten (etwa 0,4%) schon 0,5%, um die Violettfärbung zu verändern. Mit steigendem Chromgehalt steigt auch die untere Grenze des störenden Vanadingehaltes.

Der *Nachweis von Kobalt* erfolgt auf Grund der Reaktion mit α-Nitroso-β-Naphthol.

Als Tüpfelsäure dient nach R. Weihrich und F. Schwertner[2] eine Mischung von 50 ml Wasserstoffperoxyd (3%ig), 7,5 ml sirupöser Phosphorsäure und 5 ml konz. Salzsäure, die man 10–40 Sekunden (bei korrosionsbeständigen Stählen etwas länger) einwirken läßt. Der Lösungstropfen wird durch kurzes Andrücken auf Tüpfelpapier übertragen, das durch Eintauchen von Filterpapier in 0,5%ige essigsaure Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol und darauf folgendes Trocknen hergestellt worden ist. Anwesendes Kobalt wird durch Rotfärbung angezeigt. Bei zu langer Einwirkungsdauer der Ätzsäure ist der Abdruck infolge der Reaktion mit zweiwertigem Eisen dunkelblau gefärbt. Der Versuch ist dann mit kürzerer Einwirkungszeit zu wiederholen. Um die Abdrücke lange Zeit haltbar zu machen, wäscht man mit essigsaurer Tartrat- oder Citratlösung nach. Als untere Nachweisgrenze geben Weihrich und Schwertner 0,1% Co, Fucke und Möhrle 0,25% Co an.

[1] Analyst **70**, 75 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 2265 (1945).
[2] Arch. Eisenhüttenw. **16**, 45 (1942).

Evans Higgs lassen auf den Stahl 1 Tropfen 10%iger Ammoniumpersulfatlösung 10 Minuten lang einwirken, übertragen den Tropfen dann auf Filterpapier und prüfen hier mit einem Tropfen 1%iger Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol in 5%iger Essigsäure. 0,06% Co können noch an der Rotfärbung erkannt werden.

Kupfer wird nach Fucke und Möhrle am besten mit Rubeanwasserstoffsäure nachgewiesen.

Das Kupfer wird auf der Stahloberfläche zunächst durch Säurebehandlung mit verdünnter Salpetersäure, bei chromhaltigen Stählen mit Salpeter-Salzsäure angereichert. Nach beendeter Reaktion zieht man die Lösung mit Filterpapier vorsichtig ab und reinigt die geätzte Stelle mit einem Tropfen Salzsäure (1+1), den man nach 1 Minute wieder absaugt, und hierauf mit Wasser. Auf die trockene Stelle kommen nun 2 Tropfen Ammoniak, die man 3 Minuten lang einwirken läßt und dann mit einem 1 cm² großen Filterblatt aufnimmt. Das Papier wird schließlich in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Rubeanwasserstoffsäure geprüft.

0,1% Kupfer können noch an der Grünschwarzfärbung erkannt werden. Nickel stört erst, wenn es in mehr als hundertfacher Menge gegenüber dem Kupfer vorliegt. Kobalt stört in neutraler Lösung nicht, in ammoniakalischer Lösung wirkt dagegen schon die doppelte Menge Kobalt farbverändernd.

Evans und Higgs behandeln den Stahl nacheinander mit einer Mischung von gleichen Teilen 10%iger Ammoniumpersulfatlösung, 1,5 n Ammoniak und Aceton, hierauf mit einem Reagens hergestellt aus 10 Vol. gesättigter alkoholischer Lösung von α-Benzoinoxim, 20 Vol. 7,5 n Ammoniak und 5 Vol. 50%iger Citronensäurelösung. Schmutziggrüne Färbung zeigt Kupfer an.

Mangan ist in jedem Stahl in Mengen bis zu 0,5% vorhanden. Die Tüpfelung kommt daher nur für höhere Mangangehalte in Betracht. Man verwendet die Überführung in Permanganat.

Nach Fucke und Möhrle ätzt man die Stahlfläche mit einer geeigneten Säure, z. B. mit Salpetersäure (1+1), überträgt den Tropfen nach Aufhören der Gasentwicklung auf Filterpapier, bringt ihn in die Vertiefung einer Tüpfelplatte und versetzt hier mit 1–2 Tropfen Salpetersäure (1+1), 1–2 Tropfen 0,2%iger Silbernitratlösung und 1 Tropfen gesättigter Ammoniumpersulfatlösung. In Anwesenheit von Mangan entsteht nach 10–20 Minuten Violettfärbung. Gelindes Erwärmen der Tüpfelplatte beschleunigt die Reaktion, doch tritt dabei leicht störende Braunsteinbildung auf. Hochlegierte Stähle, die von Salpetersäure allein nicht angegriffen werden, ätzt man mit salzsäurehaltigen Säuregemischen und muß dann stärkere (2%ige) Silbernitratlösung zur Ausfällung der Chlor-Ionen verwenden.

Mangangehalte zwischen 0,1 und 1% kann man in niedrig legierten Stählen auf etwa 0,2% genau auf Grund der Intensität der Violettfärbung abschätzen.

Nach Evans und Higgs ätzt man den Stahl mit einem Tropfen gesättigten Bromwassers, fügt nach Entfärbung 2 Tropfen 6 n Salpetersäure zu, läßt 2–4 Minuten stehen, überträgt auf eine weiße Tüpfelplatte und oxydiert hier mit Natriumbismutat.

Zum *Molybdän-Nachweis* mit Xanthogenat

ätzt man den Stahl nach Evans und Higgs mit Brom-Salzsäure (2 Tropfen), versetzt nach Entfärbung mit 3 Tropfen dest. Wasser und bringt die Lösung in die Mitte eines mit 2,5%iger Lösung von Kaliumxanthogenat getränkten Papieres. Fucke und Möhrle ätzen mit verdünnter Salz-Salpetersäure (1:1), mit Salpetersäure allein, bei

schwer löslichen Stählen mit Perhydrol und Salzsäure, übersättigen nach beendeter Reaktion mit Natronlauge, um die störenden Metalle abzuscheiden, bedecken mit einem Stückchen Filterpapier, auf das ein zweites Filterblättchen kommt, das vorher mit 10%iger Kaliumxanthogenatlösung getränkt und wieder getrocknet worden ist. Man läßt das Reagenspapier durch Aufdrücken mit der niederschlagfreien Lösung sich vollsaugen und gibt auf der Tüpfelplatte 1–2 Tropfen Schwefelsäure (1:5) zu. Rosa- bis Rosaviolettfärbung zeigt Molybdän an. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,2% Mo. Chrom und Nickel beeinträchtigen den Molybdän-Nachweis nicht.

Nach Schlesinger und Wetternik ist die Färbung auf dem Reagenspapier wenig intensiv und schlägt bald in Mischfarben von braunviolett bis grau um. Daher wird die Prüfung mit festem Kaliumxanthogenat vorgezogen, bei welcher die rotviolette Färbung sehr lange ohne wesentliche Veränderung bestehen bleibt.

W. H. Hammond[1] bewirkt den Molybdännachweis auf der Tüpfelplatte als Molybdän-Cinchonin-Rhodanid.

Man ätzt den Stahl mit 1–2 Tropfen 6 n Salzsäure, überträgt die Flüssigkeit 10 Sekunden nach Beginn der starken Gasentwicklung auf die Tüpfelplatte und versetzt hier mit 1–2 Tropfen 25%iger Kaliumrhodanidlösung und 1–2 Tropfen eines Lösungsgemisches, das man erhält, indem man zu einer Lösung von 3,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 10 ml 1,2 n Salzsäure 2 ml einer 7%igen Cinchoninlösung in 6 n Salzsäure zufügt. Ein gelber Niederschalg zeigt Molybdän an.

Der *Nachweis des Titans* erfolgt nach Fucke und Möhrle auf Grund der Gelbfärbung mit Wasserstoffperoxyd oder auf Grund der Blauviolettfärbung mit Chromotropsäure in konzentriert schwefelsaurer Lösung.

Niedriglegierte Stähle werden mit 2 Tropfen Salpetersäure (1+1) angeätzt. Man zieht die Lösung vom Rand des Tropfens aus mit Filterpapier vom Stahl ab, wäscht mit 2 Tropfen Wasser nach, die auf dieselbe Art entfernt werden und gibt auf die trockene Ätzstelle einen Tropfen Schwefelsäure (1+4), die man 1–2 Minuten einwirken läßt. Dann nimmt man die Lösung mit einem Filterblättchen auf und versetzt sie in der Tüpfelplatte mit 1–2 Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Zur Prüfung mit Chromotropsäure gibt man auf die wie angegeben erhaltene trockene Ätzstelle 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure und einige Körnchen Chromotropsäure. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei etwa 0,3% Titan.

Nach Evans und Higgs behandelt man den Stahl nacheinander mit Brom-Salzsäure, dann mit 5%iger Lösung von Chromotropsäure und schließlich mit Zinn(2)-chlorid.

Der *Vanadin-Nachweis* erfolgt auf Grund der grünschwarzen Färbung, die Vanadate mit Oxychinolin geben.

Der mit Salpetersäure oder mit Salz- und Salpetersäure erhaltene Ätztropfen wird mit überschüssiger Lauge (1–2 Tropfen 40%iger Natronlauge) versetzt. Der Niederschlag wird mit einem Filter bedeckt, durch das man die vanadinhaltige Lösung in ein aufgedrücktes Filterchen einsaugt. Man säuert in der Vertiefung einer weißen Tüpfelplatte mit einem Tropfen Essigsäure (1:1) an und versetzt dann mit einem Tropfen 2,5%iger Lösung von 8-Oxychinolin in 6%iger Essigsäure. Ein Mindestgehalt von 0,2% Vanadin kann an der Grünfärbung erkannt werden (Fucke und Möhrle).

---

[1]) Iron Age **155**, Nr. 26, 75, 138 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 3753 (1945).

Vanadin-Nachweise mit Anilin-Hydrochlorid und mit Phenylanthranilsäure werden von L. P. Adamowitsch und A. Ja. Sagorulko[1] beschrieben, Evans und Higgs empfehlen ein Verfahren mit Diphenylcarbazon.

Wolfram wird nach Evans und Higgs nachgewiesen, indem man den Stahl mit gesättigtem Bromwasser anätzt, 2 Tropfen einer Mischung aus gleichen Teilen 9 n Schwefelsäure und gesättigter Lösung von Ammoniumpersulfat und Oxalsäure zufügt und verdunsten läßt. Blaufärbung am Außenrand des Tropfens zeigt Wolfram an. Für austenitische Stähle ist ein besonderes Verfahren einzuhalten. Auf Grund der Blaufärbung mit Zinn (II)-chlorid kann Wolfram nach Fucke und Möhrle nur in reinen Wolframstählen, nicht in legierten Stählen, erkannt werden.

Für den Nachweis von *Nickel* kommt praktisch nur die Reaktion mit Dimethylglyoxim in Betracht.

Nach R. Weihrich und F. Schwertner[2] erfolgt der Nachweis auf einem wie folgt hergestellten Reagenspapier: Man taucht Filterpapierstreifen in saure Natriumacetatlösung (25 g kryst. Natriumacetat werden in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung wird mit 2,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt), trocknet, taucht dann in 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung und trocknet wieder.

Zum Nickelnachweis bringt man einen kleinen Tropfen Salpetersäure (1+5) auf die blanke Stahlfläche und saugt den Tropfen nach 1 Minute durch leichtes Aufdrücken mit dem Reagenspapier auf. 0,5% Ni machen sich durch Rotfärbung bemerkbar. Man muß sofort beurteilen, weil die rote Farbe des Nickeldimethylglyoxims nach einiger Zeit durch die braune Farbe der Eisensalze überdeckt wird. Man macht sich von der Störung unabhängig, indem man das Reagenspapier nach Aufsaugen des Säuretropfens einige Sekunden über konz. Ammoniak hält, bis sich die Farbe nicht mehr ändert, dann in saure Ammoniumtartrat- oder Ammoniumcitratlösung einlegt und mit Wasser nachspült. (Man versetzt eine Lösung von 100 g Weinsäure oder Citronensäure in 200 ml Wasser mit 100 ml konz. Ammoniakflüssigkeit). 0,1% Ni können auf diese Art erkannt werden, ohne daß andere Legierungsbestandteile stören. Stähle, die durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen werden, ätzt man mit frisch hergestellten Gemischen von konz. Salzsäure (1 Teil) und 3%iger Wasserstoffperoxydlösung (4 Teile). Wo auch dies versagt, benutzt man ein Gemisch von 1 Teil konz. Salpetersäure, 1 Teil konz. Salzsäure und 2 Teilen 10%igem Wasserstoffperoxyd. Nach Fucke und Möhrle können in Stählen mit 1–2% Gesamtnickel Gehaltsunterschiede von 0,4% Ni deutlich festgestellt werden.

Eine etwas abweichende Ausführungsvorschrift für den Nickelnachweis mit Dimethylglyoxim findet man bei Evans und Higgs, die außerdem auch Tüpfelreaktionen für die seltener vorkommenden Legierungsbestandteile *Blei* und *Selen* angeben.

Der Nachweis von *Eisen* kann zur Unterscheidung äußerlich stahlähnlicher eisenfreier oder eisenarmer Werkstoffe von den eigentlichen Stählen in Betracht kommen oder auch zur Unterscheidung eisenfreier Nichteisenmetalle von Nichteisenmetallen mit niedrigen Eisengehalten. Weihrich und Schwertner geben eine Vorschrift für die Durchführung des Nachweises durch Tüpfeln auf Ferrocyanidpapier.

---

[1] Betriebslab. **9**, 465 (1940); durch Chem. Zbl. **112**, II, 1176 (1941).
[2] Arch. Eisenhüttenw. **16**, 45 (1942).

Über die Klassifizierung von Stahl durch Funkenuntersuchung, wie sie seit einer Reihe von Jahren bei der Bethlehem Steel Co. angewendet wird, berichten G. E. Gordon und E. A. Reid[1]. Das Verfahren gründet sich darauf, daß aus Farbe, Form und Größe der Funken, die entstehen, wenn man Stahlproben an ein schnell rotierendes Schleifrad drückt, Schlüsse auf den Gehalt an gewissen Zusätzen gezogen werden können. So macht sich bei gleichbleibender Konzentration der anderen Elemente ein Steigen des Kohlenstoffgehaltes bis zu 0,75% durch eine Vergrößerung, beim Ansteigen von 0,75 bis 1,4% durch eine Verdichtung des Funkens bemerkbar. Mangan kann in den Grenzen von 1 bis 14%, Schwefel und Phosphor bei über 0,2%, Silicium schon von 0,15% an geschätzt werden. Molybdän und Wolfram sind auf die gleiche Art leicht, Chrom und Vanadin schwer, geringe Mengen an Aluminium gar nicht bestimmbar. Nickel wurde bei diesen Untersuchungen nicht aus dem Funkenbild, sondern durch Tüpfelreaktion mit Dimethylglyoxim bestimmt.

C. Rocchetti[2] beschreibt die Funkenbilder für eine ganze Reihe von legierten Stählen sowie für verschiedene genormte Vergütungs-, Einsatz- und Ventil- bzw. Ventilsitzstähle. Beim Arbeiten im dunklen Raum, bei zunderbeständigen Stählen in Sauerstoff-Atmosphäre, erhält man durch Vergleich mit der Funkenbildung von Eichproben bekannter Zusammensetzung bei genügender Einarbeitung rasch genaue Resultate.

Nach W. Jänicke und K. H. Saul[3] kann die Funkenprüfung mit gutem Erfolg zur angenäherten Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes von unlegierten Stählen angewendet werden. Ein erfahrener Funkenprüfer unterscheidet bei Kohlenstoffgehalten bis zu 0,35% Abstufungen von 0,05% C und bei Kohlenstoffgehalten von 0,35 bis 0,60% Abstufungen von 0,10% C. Siemens-Martinstahl und Thomasstahl sind durch Funkenprüfung nicht ohne weiteres voneinander zu unterscheiden. Silicium macht sich durch citronengelbe Färbung des Funkens eindeutig bemerkbar, außerdem bewirkt es eine charakteristische Änderung im Aussehen des Funkenbildes. Bei einem Mangangehalt von 1,3% und 0,18% Kohlenstoff tritt im wesentlichen das Funkenbild des unlegierten Stahles mit 0,20% C auf. Im Entstehungspunkt der Stachelbüschel des Funkenbildes zeigt sich aber eine hellgleißende Färbung.

Bei Kohlenstoffgehalten über 0,60% C lassen sich Mangan- und Siliciumstähle zwar durch den Funkenversuch unterscheiden, doch sind quantitative Aussagen über den Gehalt an den Legierungselementen nicht möglich.

Zur Funkenprüfung eignen sich Scheiben mittlerer Körnung (Nr. 50–70) mit etwa 70 mm Durchmesser und etwa 20 mm Breite.

Die Arbeit von Jänicke und Saul enthält Abbildungen der Funkenbilder von unlegierten Stählen mit Kohlenstoffgehalten zwischen 0,04 und 0,60% C und das Funkenbild eines Siliciumstahls. A. Kurtenacker

---

[1] Iron Age **144**, Nr. 16, S. 38 (1939); durch Chem. Zbl. **114**, I, 983 (1943).
[2] Ind. meccan. **25**, 106 (1943); durch Chem. Zbl. **114**, II, 1116 (1943).
[3] Stahl u. Eisen **68**, 301 (1948).

Für die Extrahierbarkeit eines Metalls als Dithizonat aus wässerigen Lösungen durch ein organisches Lösungsmittel entwickelten I. M. KOLTHOFF und E. B. SANDELL[1], ausgehend vom Massenwirkungs- und Verteilungsgesetz, den einfachen Ausdruck

$$\frac{[MD_{z_2}]_0}{[M^{\cdot\cdot}]_w} = K \frac{[HD_z]_0^2}{[H^{\cdot}]_w^2}$$

Darin bedeuten HD_z Dithizon, MD_{z_2} das Dithizonat des zweiwertigen Metalls M; mit dem Index $_0$ ist die organische Phase, mit $_w$ die wässerige Phase bezeichnet. Die Gültigkeit der Gleichung wurde an Zinkchloridlösungen geprüft, die man bei 25° C mit Lösungen von Dithizon in Chloroform ausschüttelte. Der p_H-Wert der gepufferten Lösungen lag zwischen 3 und 4, das Verhältnis der Zink-Konzentrationen in den beiden Phasen $[ZnDz_2]_{CHCl_3}$: $[Zn^{\cdot\cdot}]_{H_2O}$ wurde in den Grenzen 0,30–27,0 geändert, also fast um das Hundertfache. In einigen Versuchen versetzte man die wässerigen Lösungen mit $NaNO_3$ oder NaCl in molarer Konzentration. In allen Fällen ergaben sich K-Werte, die der Größenordnung nach übereinstimmten. Die angegebene Formel gilt also unter sehr weit geänderten Bedingungen. Berücksichtigt wurde die Hydrolyse der Metallsalze; wenn alles Metall als $M(OH)_2$ vorliegt, wird die Extrahierbarkeit vom p_H-Wert der wässerigen Phase unabhängig. Bei Bildung von Metallaten erhält man andere Ausdrücke.

H. FREYTAG

Über Reaktionen einer großen Zahl von Schwermetallen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds berichtet G. BECK[2]. Ausgehend von dem von P. PFEIFFER und Mitarbeitern[3] in gleichem Sinne verwendeten Salicylaldehyd-äthylendiimin und anderen, analog gebauten Derivaten hat Verfasser das durch Ersatz der OH-Gruppe durch die SH-Gruppe entstehende Thioderivat der genannten Verbindung auf ihre Reaktion mit Schwermetall-Ionen untersucht. Der Leitgedanke dabei war, daß die Einführung der SH-Gruppe zu viel stabileren und intensiver gefärbten Verbindungen führen würde, was sich durch die Ergebnisse auch bestätigte. Die entstehenden Verbindungen sind meist gelb bis braun gefärbt, Nickel(II) gibt eine tief rotviolette Färbung, die auch gegen Mineralsäure beständig ist. Quecksilber(II)-Ion gibt eine gelbe Trübung, die einen der stabilsten Komplexe darstellt. Die Unterscheidung der verschiedenen Komplexverbindungen wird dadurch erschwert, daß mehrere Metall-Ionen dieselbe Färbung erzeugen; diesem Mißstand sucht der Autor durch „Blockierung" zu begegnen. Hierzu wird die Chloroformschicht des Nickelsalzes erst mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, bis die Farbe verschwunden ist, und dann mit 30%iger Essigsäure angesäuert; die Chloroformschicht färbt sich nun gelb, wenn neben Nickel noch Cadmium, orange, wenn noch Kupfer, und orangebraun, wenn noch Thal-

[1] J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1906 (1941).

[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 188 (1947).

[3] Ann. der Chem. **503**, 84 (1933); J. prakt. Chem. **152**, 145 (1939); **153**, 265 (1939); **149**, 217 (1937); Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 119, 1399 (1938).

lium anwesend ist, während bei Gegenwart von Blei oder Wismut wieder das violette Nickelsalz gebildet wird. Aluminium-, Eisen(II)-, Eisen(III)-, Mangan(II)- und Gallium(III)-Ion verhalten sich gegen das Reagens indifferent. Die Reaktion wird durch Schütteln der Metallsalzlösung mit der gleichen Menge Chloroformlösung des Reagens mit nachfolgendem Abstumpfen der entstandenen Säure durch gesättigte Natriumacetatlösung ausgeführt. Die Darstellung des Reagens wird in der Veröffentlichung beschrieben. Als Empfindlichkeit der Reaktion werden für Nickel 0,2 γ/ml und für Kupfer 0,4 γ/ml angegeben. A. Eichler

Eine neue Methode zur polarographischen Nitratbestimmung behandeln I. M. Kolthoff, W. E. Harris und G. Matsuyama[1]. M. Tokuoka und J. Růžička[2] untersuchten die Nitrat-Reduktion an der tropfenden Hg-Elektrode in Gegenwart verschiedener Kationen und fanden, daß der Diffusionsstrom des Nitrates in Anwesenheit eines großen Lanthan-Überschusses der Nitrat-Konzentration proportional ist. Diese Proportionalität beschränkt sich aber nach den Erfahrungen von Kolthoff und Mitarbeitern auf einen sehr engen Bereich der Nitrat-Konzentration. Nitrat wird, wie frühere Versuche von Kolthoff ergaben, an der tropfenden Hg-Elektrode auch in Gegenwart kleiner Mengen Uranyl-Ion reduziert. Die Nitratstufe liegt in diesem Falle bei einem positiveren Potential und erscheint normaler als in Lanthan-Gegenwart. Außerdem wird die Stufe durch andere Anionen weniger gestört.

Die nitrathaltigen Lösungen werden zur polarographischen Bestimmung auf $5 \cdot 10^{-5}$ und $4 \cdot 10^{-4}$ molar verdünnt. Man bereitet ferner eine Uranylchlorid-Stammlösung vor, die 10^{-3} Mole Uranylchlorid, 0,5 Mole KCl und 0,05 Mole HCl im Liter enthält. Man verdünnt 5 ml dieser Stammlösung mit Leitfähigkeitswasser auf 25 ml, verdrängt O_2 mit N_2- oder H_2-Gas und mißt den scheinbaren Diffusionsstrom, verursacht durch die Reduktion des Urans bei einem Potential von —1,2 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Dieser Strom wird als Reststrom für die Nitratstufe genommen. Dann gibt man eine ausreichende Menge der unbekannten Nitratlösung in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 5 ml der Uranylchlorid-Stammlösung zu und füllt mit Leitfähigkeitswasser auf. Die fertige Lösung wird von O_2 befreit und der scheinbare Diffusionsstrom bei —1,2 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen. Der Reststrom wird von diesem Diffusionsstrom abgezogen, wodurch man den Nitrat-Diffusionsstrom erhält. Die Nitratmenge der Lösung ermittelt man aus diesem Diffusionsstrom durch Bezugnahme auf eine Standardkurve. Dies geschieht auf folgende Weise: Man bestimmt den Diffusionsstrom einer bekannten Nitratlösung in gleicher Weise wie den der unbekannten. Die Nitratkonzentration der bekannten Lösung soll sich nach Verdünnung auf 25 ml zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $4 \cdot 10^{-4}$ m befinden, also im Bereich der Proportionalität zwischen Nitrat-Diffusionsstrom und -konzentration. Die Standardkurve konstruiert man durch Eintragen des Wertes für den Diffusionsstrom der bekannten Lösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im Koordinatensystem und verbindet diesen Punkt mit dem Koordinatenursprung. Wenn geringere Konzentrationen als $5 \cdot 10^{-5}$ molar an Nitrat vorliegen (nach Verdünnung), so ist zur genaueren Bestimmung des Nitrat-Diffusionsstromes die Uranylchlorid-Konzentration herabzusetzen.

[1] J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1782 (1944).

[2] Coll. Trav. chim. Tchéco-Slovaquie **4**, 444 (1932); **6**, 339 (1934); vgl. diese Z. **107**, 133 (1936).

In alkalischer Lösung wird Uran gefällt; Lösungen, die mehr als 0,1 Mol freie Säure im Liter enthalten, verursachen Wasserstoff-Reduktion unterhalb —1,2 V. Diese Störungen können verhindert werden, indem man die Lösung gegen Methylrot gerade sauer macht. Der Indikator selbst stört nicht. Im Gegensatz zur Lanthan-Methode stören bei der Uranyl-Methode Sulfate nur in großem Überschuß. Die 200fache Menge an SO_4'' gegen NO_3' stört nicht. Sind sehr große SO_4''-Mengen vorhanden, so ist Ausfällung als $SrSO_4$ erforderlich. Fällung als $BaSO_4$ führt wegen Mitreißens von Nitrat zu Fehlern. Chlorate stören nicht. Man kann mittels des neuen Verfahrens den Nitratgehalt sogar in Chloraten bestimmen. Oxalat hingegen wird beim gleichen Potential wie das Nitrat in Uranylgegenwart reduziert. Es muß daher vor der Bestimmung entfernt oder zerstört werden. Phosphate sind, da sie Uranyl-Ion fällen, vorher zu beseitigen (zweckmäßig mit Erdalkalimetallen). Gleiches gilt von Kupfer und Blei in größeren Mengen, die mit Na_2CO_3 auszufällen sind. Uran(IV)-sulfat zeigt den gleichen katalytischen Einfluß auf die Nitrat-Reduktion wie Uranylchlorid. Seine Anwendung besitzt den Vorteil, daß der Reststrom nur ein Drittel jenes bei Uranyl-Anwendung beträgt. Da aber Uran(IV)-sulfat leicht durch Luft oxydiert wird, ist Uranylchlorid für die Praxis geeigneter. Der Elektronenverbrauch bei der Nitrat-Reduktion ist hoch (5 Elektronen). Daher kann Nitrat auch in sehr verdünnten Lösungen bestimmt werden. In einer Lösung, die 0,01 Mol HCl und 0,1 Mole KCl im Liter enthält, beträgt das Halbstufenpotential des Nitrats —0,9 bis —1,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. H. Freytag

Eine Schnellmethode zur Nitratbestimmung gründet W. Leithe[1] auf das bekannte oxydimetrische Verfahren von Pelouze und Fresenius. Nach Leithe ist die Umsetzung von Eisen(II)-sulfat mit Salpetersäure zu Eisen(III)-Ion in schwefelsaurer Lösung schon nach 3 Minuten beendet, wenn man sie – unter Kochen – in einem eng begrenzten Konzentrationsbereich von etwa 65 g Schwefelsäure in 100 ml der Mischung ausführt. Das Eisen(II)-sulfat wird hierzu als 0,2 n Lösung in 50%iger Schwefelsäure verwendet; hierzu kommt je das gleiche Volumen konzentrierte Schwefelsäure und wäßrige Probenlösung. Statt Kaliumpermanganat gebraucht der Verf. zum Titrieren des unverbrauchten Eisen(II)-Ions 0,1 n Kaliumdichromatlösung mit Ferroin als Redoxindikator. Für kleine Mengen von 0,03 bis 3 mg Nitrat-Ion empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Natriumbicarbonat vor dem Erhitzen, wobei auch die Konzentrationen der verwendeten Maßflüssigkeiten entsprechend verringert werden. Nach weiteren Versuchen des Verfassers ist das Verfahren auch für ausgesprochene *Mikrobestimmungen* bei Mengen von 2 bis 100 γ geeignet[2]. Leithe empfiehlt es in dieser Form besonders für die Nitratbestimmung in Trink- und Brauchwassern sowie zur Bodenanalyse. Wesentlich ist bei dieser Modifikation der Zusatz von etwas Natriumchlorid zum schwefelsauren Reaktionsgemisch,

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 48 (1947).
[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 149 (1947).

wodurch die Umsetzung beim gleichen Zeitbedarf von 3 Minuten wesentlich schärfer wird. Die verwendete Eisen(II)-sulfatlösung ist 0,002 normal, die Dichromatlösung 0,001 normal. Auch für ein Meso-Verfahren für den Bereich von 0,1 bis 1,5 mg Nitrat-Ion werden Hinweise gegeben. Die Fehlergrenze beträgt 2 γ bei 4–100 γ im Mikroverfahren. Zur Bestimmung von Nitrat neben Nitrit zersetzt man das letzte nach LEITHE[1] mit Harnstoff. Die bei dieser Reaktion eintretende Neubildung von Nitrat ist in sehr verdünnter Lösung unmerklich gering. Eine starke Verdünnung ist aber wegen der hohen Empfindlichkeit der Methode ohne weiteres anwendbar. Überschüssiger Harnstoff stört nicht, wenn genügend Natriumchlorid vorhanden ist, wie dies bei den neuen Meso- und Mikroverfahren des Verf. der Fall ist. Für die Untersuchung von Nitrat-Nitritgemischen und für die Nitratbestimmung in Böden und Wässern werden genaue Vorschriften angegeben. Nitratgehalte von weniger als 3 mg/l NO_3'-Ion in Wässern werden bei entsprechend geringeren Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmung besser auf colorimetrischem Wege bestimmt. A. EICHLER

Zur acidimetrischen Schnellbestimmung der Phosphorsäure in Rohphosphaten, Düngemitteln, Bodenproben und Lebensmitteln liefert W. LEITHE[2] einen Beitrag durch Ausarbeitung eines Verfahrens, das die Phosphorsäure direkt, ohne vorherige Ausfällung, zu titrieren gestattet. Hierzu wird die mineralsaure Lösung der zu untersuchenden Probe bei Gegenwart eines größeren Überschusses an Calcium-Ionen mit Natronlauge titriert, und zwar wird ein Mischindikator verwendet, der sowohl die Umwandlung der Phosphorsäure in Dihydrophosphat (primäres Phosphat) als auch dessen Umwandlung in das (sekundäre) Monohydrophosphat anzeigt. Dieser Mischindikator besteht aus einer Lösung von 1 g Phenolphthalein, 0,1 g Dimethylgelb und 0,07 g Methylenblau in 150 ml Äthylalkohol. Die stark saure Analysenlösung ist anfangs violettrot. Beim allmählich und unter Schütteln erfolgenden Laugenzusatz scheidet sich an der Einlaufstelle zunächst ein Niederschlag ab, der sich aber beim weiteren Schütteln wieder löst. Die rote Farbe verblaßt allmählich und schlägt ziemlich scharf in Grau um, wenn alle freie Phosphorsäure in Dihydrophosphat umgewandelt ist. Der Laugenverbrauch bei diesem Umschlag wird notiert. Bei weiterem Laugenzusatz wird die Flüssigkeit rein grün, die Menge des gebildeten Niederschlages nimmt zu. Der an der Einfallsstelle eintretende rote Farbton des Phenolphthaleins verschwindet zunächst durch starkes Schütteln. Man setzt Lauge zu, bis der ausgeprägt rote Ton 20 Sekunden lang bestehenbleibt, und nimmt ihn durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure einer der Natronlauge entsprechenden Normalität bis zum blaßrötlichen Farbton wieder fort. Das Volumen der hierzu verbrauchten Säure ist von der Laugenmenge abzuziehen. Man muß aber vermeiden, daß ein wesentlicher Überschuß an Lauge auftritt, da der gebildete Niederschlag sonst auch noch Hydroxyl-Ionen aufnehmen kann. Eisen-, Aluminium- und Chromsesquioxyde stören die Bestimmung, nur bei

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 310 (1947).
[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 200 (1947).

geringen Gehalten daran ist der Fehler wenig merklich. Schwache Säuren wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel(IV)-oxyd usw. stören und können in der mineralsauren Lösung durch Kochen beseitigt werden, Kieselsäure wird durch Eindampfen der sauren Lösung abgeschieden.

A. Eichler

Eine amperometrische Titration des Phosphats mit Uranylacetat beschrieben I. M. Kolthoff und G. Cohn[1]. Sie gingen hierbei aus von den Ergebnissen von A. Chrétien und J. Kraft[2], wonach Uranylacetat mit Lösungen von Orthophosphaten Niederschläge der Zusammensetzung UO_2MPO_4 (M = K,Na,NH_4,½Ca) liefert, die in Essigsäure unlöslich, aber in Mineralsäuren sehr löslich sind. Zur Ausarbeitung wurden die polarographischen Stufen des Uranylacetats in schwach saurem Medium studiert, wobei hauptsächlich der Diffusionsstrom der ersten Stufe interessierte. Die Maßflüssigkeit wird als 0,1 m Lösung durch Auflösen von 42,422 g $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\,H_2O$ (chem. rein) in etwa 300 ml Wasser und 6–10 ml Eisessig hergestellt. Nach völliger Lösung wird zu 1 Liter aufgefüllt. Einstellung dieser Lösung erfolgt gegen Phosphatlösung. Zur Titration geringer Phosphatkonzentrationen wird die Uranylacetatlösung mit Wasser verdünnt. Zur Bereitung der Standard-Phosphatlösung wird Mercks Monokaliumphosphat „Sörensen" 1 Stunde lang bei 110° C getrocknet und davon werden 1,3614 g in 1 Liter aufgelöst (0,01 m). Zur Durchführung der Bestimmung wird die Probe verdünnt, so daß, alle Zugaben einbegriffen, das Endvolumen eine Phosphatkonzentration besitzt, die nicht größer als 0,01 m bzw. bei Anwesenheit von $Ca^{\cdot\cdot}$ (und SO_4'') nicht größer als 0,005 m ist. Die $Ca^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Konzentration dürfen nicht höher sein als 0,02 m bzw. 0,01 m. Falls vorangehende Neutralisation nötig ist, werden einige Tropfen Bromkresolgrün der Lösung zugefügt und so lange Natronlauge oder Salzsäure zugegeben, bis Grünfärbung eintritt. Etwa 0,5 ml 0,1 m Essigsäure werden zugesetzt und soviel KCl, daß die Cl'-Konzentration angenähert 0,1 m wird. Die Probe wird dann in die Titrationszelle gebracht und Äthanol bis zu 20% Gehalt zugegeben. Die Luft wird während etwa 15 Minuten durch N_2 verdrängt, bis der Reststrom konstant geworden ist. Die Titration wird bei einem Potential von —0,7 bis —0,8 V vorgenommen (Raumtemperatur). Die Genauigkeit beträgt 1% oder ist noch besser, wenn Orthophosphat in Konzentrationen 0,01–0,0003 m zugegen ist. In 0,0001 m Lösung kann Phosphat auf 4% genau bestimmt werden. Entsteht beim Äthanolzusatz ein Ba-Phosphat-Niederschlag, so wird dieser mit 1 m Essigsäure bei tropfenweiser Zugabe aufgelöst. In Anwesenheit größerer Mengen von $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' wird das Phosphat zuerst in ammoniakalischer Lösung als Ca-Phosphat ausgefällt. Dieser Niederschlag wird nicht gewaschen, in HCl gelöst und diese Lösung mit NaOH gegen Bromkresolgrün neutralisiert. Ein 100fach molarer Überschuß an $Ca^{\cdot\cdot}$ erlaubt dann noch die Bestimmung mit einer Genauigkeit von 0,5%. Gegenwart organischer Substanzen, wie Citrat, Tar-

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 412 (1942).
[2] Bull. Soc. Chim. (5), **5**, 372 (1938).

trat, Oxalat usw., die mit Uranylacetat Komplexe liefern, und bei Bestimmung organisch gebundenen Phosphors, müssen die organischen Stoffe mit Schwefel- und Salpetersäure zerstört werden. In letzterem Falle wird der Gesamtphosphor als Orthophosphat ermittelt. Fe(II) und Fe(III) stören gleichfalls die Titration. Man entfernt Fe am besten mittels Kupferrons. Zu diesem Zwecke wird die Lösung hinsichtlich HCl 10%ig gemacht und mit Eis gekühlt, sodann das Fe mit 0,5 m Kupferronlösung gefällt. Der Fe-Niederschlag mit dem Kupferronüberschuß und den Zersetzungsprodukten wird ausgeäthert. Die wässerige Phase wird durch vorsichtiges Erwärmen (oder mittels Einleitens von N_2) vom Äther befreit, gegen Bromkresolgrün neutralisiert und nach Zugabe von Alkohol wie beschrieben titriert. Mg stört in nicht zu großen Mengen nicht, hingegen stören Pyrophosphat, Arsenat und Vanadat. Pyrophosphat ist durch Fällung mit Cd eliminierbar[1]. Alle bei einem p_H-Wert von etwa 3,5 Phosphatniederschläge liefernden Metalle, wie Pb, Al und Cr(III), sind vorher abzutrennen. H. Freytag

Zur oxydimetrischen Mikro-Bestimmung des Sulfat-Ions eignet sich nach W. Leithe[2] eine Modifikation des Chromatverfahrens von Andrews. Hiernach wird das Sulfat-Ion aus schwach mineralsaurer Lösung mit 0,002 bzw. 0,01 n Bariumchloridlösung abgeschieden, die freie Säure mit Calciumcarbonat oder besser mit Natriumacetat abgestumpft und das überschüssige Barium mit gleichfalls 0,002 bzw. 0,01 n Kaliumchromatlösung gefällt. Das Filtrat davon wird angesäuert und das darin enthaltene überschüssige Chromat-Ion mit 0,0006 bzw. 0,003 n Eisen(II)-sulfatlösung gegen Diphenylaminsulfonsäure als Indikator titriert. Bei solchen geringen Sulfatmengen spielt die Löslichkeit des Bariumsulfates und Bariumchromates schon eine erhebliche Rolle; ihr Einfluß kann durch entsprechend ausgeführte blinde Versuche weitgehend ausgeschaltet werden. Auch fügt man zweckmäßig sowohl im Haupt- als auch im Blindversuch etwas reines, feinkörnig gefälltes Bariumsulfat hinzu. Im Blindversuch wird damit die Löslichkeit des Sulfates kompensiert, im Hauptversuch verhindert dieser Zusatz die Bildung übersättigter Lösungen und beschleunigt die vollständige Abscheidung. Die Besonderheit der hier behandelten Methode bringt es mit sich, daß ohne Rücksicht auf den Sulfatgehalt der Probe beim blinden und beim Hauptversuch die gleiche Bariumchlorid- bzw. Kaliumchromatmenge zugesetzt werden muß. Dadurch wird aber je nach dem Sulfatgehalt der Probe der Überschuß an Barium- bzw. Chromat-Ionen im blinden und Hauptversuch verschieden und demnach auch die Löslichkeit der beiden Niederschläge. Bei der einen vom Verf. ausgearbeiteten Methode, anwendbar für 5 bis 50 ml Lösung mit 2 γ bis 0,5 mg Schwefel, wird diese Fehlerquelle noch nicht merklich, während sie bei der zweiten, die mit extrem niederen Konzentrationen von 0,5 bis 35 γ Schwefel bei einem Volumen von 1 bis 5 ml rechnet, einen um etwa 8% zu niederen Wert liefert. Störend wirken Nitrate in größeren Mengen (etwa über 0,01 g), dann auch Calciumsalze, vor allem aber reduzierende Verbindungen wie Sulfite, Sulfide, Eisen(II)-

[1] Hull, D. E.: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1269 (1941).
[2] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 176 (1947).

salze, Glycerin, lösliche Kohlehydrate, und oxydierende Substanzen wie freie Halogene, Chlorate, Nitrite, Peroxyde usw. An sonstigen Fremdsalzen stören am wenigsten die Chloride der Alkalien, einschließlich des Ammoniums, doch ist auch hier darauf zu achten, daß der Salzgehalt eine bestimmte obere Grenze, entsprechend 0,5 bzw. 0,1 normalen Lösungen, nicht überschreitet. Das Verfahren ist von Interesse für die Bestimmung kleinster Mengen Schwefels in Industriegasen, Brennstoffen, Luft und für die Reinheitsprüfung chemisch reiner anorganischer Stoffe. Die Fehlergrenzen des Verfahrens in seinen beiden Arbeitsweisen liegen bei $\pm 0{,}5$ bzw. $\pm 3\,\gamma$ Schwefel. A. Eichler

Den Mikronachweis von Chlor-Ion gründen A. Hach und H. W. Franke[1] auf die von R. Lorentz, E. Grau und E. Bergheimer[2] mitgeteilte Methode zum mikroanalytischen Nachweis von Brom-Ion, die ausgeführt wird, indem man eine Probe der zu untersuchenden Lösung mit Essigsäure ansäuert, mit etwas Blei (IV)-oxyd versetzt und kocht. Die entweichenden Dämpfe färben angefeuchtetes Fluoresceinpapier bei Anwesenheit von Brom infolge Bildung von Eosin rosa bis rot. Saure Lösungen müssen vor Ausführung der Reaktion neutralisiert oder mit Natriumacetat gepuffert werden. Zum Nachweis von Chlor(-Ion) wird die zu prüfende Lösung zunächst solange mit Blei (IV)-oxyd und verdünnter Essigsäure gekocht, bis auch bei erneutem Zusatz von Essigsäure mit Fluoresceinpapier kein Brom mehr nachweisbar ist. Dann fügt man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und kocht wieder, wodurch anwesendes Chlor freigemacht wird. Die entweichenden Dämpfe setzen aus Kaliumbromid-Fluoresceinpapier Brom in Freiheit, wodurch wieder die rote bis rosa Farbe des Eosins auftritt. Eine Störung der Reaktion tritt ein vor allem in Gegenwart von Thiosulfaten, welche vorher durch Kochen mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört werden müssen; etwa dabei ausgeschiedener Schwefel wird abfiltriert. Jodide in größerer Menge beeinträchtigen die Reaktion ebenfalls; durch Behandeln der zu prüfenden Lösung mit verdünnter Essigsäure und Blei(IV) oxyd in der Kälte werden die Jodide zerstört und das entstandene elementare Jod wird mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Bei Abwesenheit größerer Mengen störender Ionen ist durch diese Methode noch der Nachweis von 1 γ Chlor- oder Brom-Ion möglich. Zur Darstellung der benötigten Reagenspapiere löst man 0,20 g Fluorescein und 0,044 g Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser, wozu für die Bereitung des Kaliumbromid-Fluoresceinpapieres noch 0,26 g Kaliumbromid je Liter kommen. Mit diesen Lösungen wird geeignetes Filtrierpapier – die Verff. erinnern daran, daß sich nicht jede Sorte Filtrierpapier eignet – getränkt. A. Eichler

Ein oxydimetrisches Mikroverfahren zur Chloridbestimmung gründet W. Leithe[3] auf die Umsetzung mit eingestellter Silbernitrat- und Kalium-

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 135 (1947).
[2] Z. anorg. Chem. **136**, 90 (1924).
[3] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 167 (1947).

chromatlösung. Hierbei werden die Chlor-Ionen gegen Chromat-Ionen ausgetauscht, welche nach dem Abfiltrieren des Niederschlages im Filtrat mit Eisen(II)-sulfat und Diphenylaminsulfonsäure als Indikator titriert werden. Das Verfahren entspricht also der Sulfatbestimmung nach L. W. Andrews[1], bei welchem die Sulfat-Ionen mit Bariumchromat gegen Chromat-Ionen ausgetauscht werden. Wesentlich für die praktische Durchführbarkeit der Methode ist, daß sich nach den Feststellungen des Verf. selbst eine 0,0006 n Eisen(II)-sulfatlösung mindestens 24 Stunden ohne wesentliche Änderung des Titers hält und daß auch in solchen hochverdünnten Lösungen der Umschlag noch auf einen Tropfen genau feststellbar ist. Um das in sehr fein verteilte Form ausfallende Silberchromat rasch und vollständig filtrieren zu können, wird etwas Calciumcarbonat zugesetzt, welches den Niederschlag adsorbiert. Auch wird durch dessen Zusatz die richtige Acidität der Untersuchungslösung hergestellt; denn diese muß neutral oder höchstens ganz schwach sauer sein (so daß Methylrot eben blaustichig-rot wird). Alkalische Lösungen sind mit Salpetersäure zu neutralisieren. Um den durch die Löslichkeit des Silberchromates hervorgerufenen Fehler kompensieren zu können, muß eine Blindwert-Titration durchgeführt werden. Bezüglich der Durchführung der Bestimmung sei auf die vom Verf. mitgeteilten 3 Arbeitsweisen hingewiesen, die sich 1. auf die Bestimmung kleinster Chloridmengen von 0,001 bis 0,05 mg Chlor-Ion, 2. auf die Bestimmung von Chlormengen in Höhe von 0,02 bis 2 mg und darüber, und 3. auf die Bestimmung des Chlor-Ions in Trinkwasser oder anderen hochverdünnten Lösungen erstrecken. Die Fehlergrenze, welche hauptsächlich von Titrationsfehlern abhängt, beträgt beim Verfahren 1 etwa $\pm$ 0,001 mg, beim Verfahren 2 $\pm$ 0,01 mg Chlor-Ion in der gesamten Probenmenge. Beim Verfahren 3 liegt die Abweichung bei 0,1 mg für 1 Liter Probe. A. Eichler

Ein Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung von Chlorit (ClO_2') gründet R. Weiner[2] auf die Tatsache, daß Chlorit durch Eisen(II)-Ion in schwach saurer Lösung fast augenblicklich zu Chlor-Ion reduziert wird. Als Indikator-Elektrode dient ein kleines Gold- oder Platinblech, als Bezugs-Elektrode die Normal-Mercurosulfat-Elektrode. Man versetzt die schwach alkalische Chloritlösung mit einem großen Überschuß an Natriumacetat, um das während der Titration gebildete dreiwertige Eisen als komplexes Acetat in Lösung zu halten und die entstandene freie Säure zu puffern. Größere Eisen(III)-Mengen werden allerdings an der Abscheidung als basisches Salz nicht gehindert. Der Niederschlag ist aber frei von Eisen(II)-Salz und verursacht keine Titrationsfehler. Die Potential-Einstellung erfolgt zu Anfang der Titration fast augenblicklich, in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwas verzögert. Durch diese Verzögerung wird die Nähe des Titrationsendes in erwünschter Weise angezeigt. Nach anfänglichem Potentialanstieg vollzieht sich im Endpunkt ein sehr starker Potentialabfall, der bei Titration mit 0,5 n Eisen(II)-sulfatlösung mehrere hundert Millivolt beträgt. Die Titrationsergebnisse sind unabhängig von der Chlorit-Konzentration

[1] Vgl. diese Z. **77**, 208 (1929).
[2] Z. Elektrochem. **52**, 234 (1948).

und werden selbst durch große Mengen an Chlorid- und Chlorat-Ionen nicht beeinflußt. Anwesendes Wasserstoffperoxyd wird vor der Titration durch Zugabe von fein gemahlenem Glasmehl und kurzes Aufkochen zersetzt. Pufferung mit Ammoniumacetat statt mit Natriumacetat liefert um etwa 3% zu niedrige Resultate infolge allmählicher Reduktion des Chlorits durch Ammonium-Ion.

Das Verfahren erwies sich bei der Überprüfung mit chemisch reinem Natriumchlorit als zuverlässig. Man gewinnt das reine Natriumchlorit durch Sättigen von mit Wasserstoffperoxyd versetzter Natronlauge mit ClO_2-Gas, fraktioniertes Eindampfen der erhaltenen Lösung im Vakuum bis zur Kristallisation einer vorwiegend aus $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ bestehenden Fraktion, Lösen derselben in Äthanol oder Methanol, wobei Chlorid und Carbonat zurückbleiben, rasches Fällen des Chlorits aus der Lösung durch Benzol, Absaugen und Trocknen im Vakuumexsiccator. Das aus Äthanollösung gefällte Salz ist $NaClO_2 \cdot 3H_2O$, aus Methanollösung fällt wasserfreies $NaClO_2$.

A. Kurtenacker

Zur jodometrischen Bestimmung des Jodats in Gegenwart von Bromat und Chlorat benutzen I. M. Kolthoff und David N. Hume[1] die Tatsache, daß die Reaktion zwischen JO_3' und J' in Phthalatpuffer von p_H 4 und 5 rasch und vollständig verläuft, während BrO_3' und J' unter gleichen Bedingungen viel langsamer reagieren. Bei p_H 5 ist die Reaktionsgeschwindigkeit der BrO_3'-J'-Reaktion genügend langsam, um bei der JO_3'-Titration zeitlich vernachlässigt werden zu können, wenn die BrO_3'-Konzentration nicht zu hoch ist. Man beginnt die Titration bei $p_H = 4$ und wählt den Puffer so, daß der p_H-Wert infolge Ablaufes der JO_3'-J'-Reaktion (bei der Wasserstoff-Ionen verbraucht werden) auf $p_H = 5$ steigt. Man versetzt 25–50 ml Lösung mit einem Gehalt von 2 bis 3 Milliäquivalenten Jodat mit 2 g Kaliumbiphthalat und schüttelt das Gemisch bis zur Lösung. Dann gibt man 3 g KJ hinzu und läßt die Probe 3 Minuten stehen. Das freigewordene J wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bis zum Stärkeblau-Endpunkt titriert. Wenn ein größerer Überschuß an Biphthalat zugefügt wird, so verschiebt sich der Endpunkt und man erhält höhere Ergebnisse. Ein vierfacher Bromat- oder Chloratüberschuß stört nicht. Das angenäherte Verhältnis von 2 g Biphthalat auf 2,5 Milliäquivalente Jodat ist erforderlich, um auf 0,1% genaue Resultate zu erhalten. Ist die Größenordnung des Jodats unbekannt, so kann man durch einen Vorversuch die geeignete hinzuzufügende Biphthalatmenge leicht ermitteln. In Anwesenheit von zu viel Bromat liefert die Bestimmung zu hohe Werte.

H. Freytag

Die jodometrische Bestimmung von Jodat, Bromat oder Permanganat in Anwesenheit von Kupfer behandeln D. N. Hume und I. M. Kolthoff[2]. Die von R. L. Kapur und M. R. Verma[3] mitgeteilte Methode der jodometri-

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 174 (1943).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Ed. **16**, 103 (1944).
[3] Ebenda **13**, 338 (1941).

schen Jodatbestimmung in Anwesenheit von Kupfer beruht darauf, daß man Kupfer durch Zugabe von Pyrophosphat gegen Jodid unwirksam macht. Das Verfahren hat den Nachteil, daß das zur Bildung des Komplexes erforderliche hohe p_H die Reaktion zwischen Jodat und Jodid sehr verlangsamt. Nach L. H. Swift und T. L. Lee[1] kann man Jodat, Bromat oder Permanganat in Gegenwart von Kupfer durch Titration mit einer Standard-KJ-Lösung zum Jodmonochlorid-Endpunkt bestimmen. Die Kupferbestimmung erfolgt indirekt durch Vergleich des ersten Ergebnisses mit dem Gesamtoxydationsvermögen, gefunden durch Thiosulfattitration des von allen Komponenten aus überschüssigem Jodid in saurer Lösung freigemachten Jods. Die neue Methode von Hume und Kolthoff beruht auf folgender Grundlage: Dem Gemisch der starken Oxydantien und des Kupfer(II)-Salzes werden hinreichend Jodid und Säure zugefügt, um quantitative Jodabscheidung zu erreichen. Sodann versetzt man mit einem Überschuß an Natriumcitrat, das mit Kupfer(II)-Ion einen beständigen Komplex bildet. Die Kupfer-Jodidreaktion wird dadurch quantitativ rückgängig gemacht. Titriert man nun mit Thiosulfat, so entspricht der Verbrauch an Maßflüssigkeit dem Oxydationsmittel (JO_3', BrO_3' oder MnO_4') allein. In der austitrierten Lösung wird der Kupfer(II)-citratkomplex durch überschüssige Mineralsäure zerstört und das nun freigewordene Jod ist dem Kupfer äquivalent.

Bestimmung von Jodat und Kupfer nebeneinander: Enthält die zu untersuchende Lösung mehr als 1 Milliäquivalent Mineralsäure, so neutralisiert man bis zur beginnenden $Cu(OH)_2$-Ausfällung. Hierauf versetzt man 20–50 ml der 0,5–3,0 Milliäquivalente eines jeden Bestandteils enthaltenden Lösung mit 2 ml 6 n Essigsäure und 6 g KJ; man läßt 3 Minuten stehen, gibt 20 ml einer m Natriumcitratlösung zu und schüttelt bis zum Klarwerden der Lösung. Die Citratmenge reicht für 3 Millimol Kupfer(II)-Ion aus. Sollte die Lösung nicht völlig frei von Cu_2J_2 werden, so ist mehr Citrat zuzusetzen. Man verdünnt auf 200 ml und titriert mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Beifügung von Stärke gegen Ende der Titration. Der Farbenumschlag ist scharf. Zur Bestimmung des Kupfers wird die austitrierte Lösung mit 12 ml 6 n H_2SO_4 oder HCl versetzt und nach 2 Minuten mit Thiosulfat titriert. Ungenügende Säurezugabe führt zu unvollständiger Reaktion. Zu großer Säureüberschuß verursacht Luftoxydation des Jodids (Kupfer wirkt dabei als Katalysator). Gute Ergebnisse erhält man bei Zusatz von 1 ml 6 n Säure für je 2 ml Natriumcitratlösung und genau 1 ml Säure im Überschuß. Der Endpunkt ist bei neuem Zufügen von etwas Stärke scharf. Er wird durch Zusatz von festem Kaliumrhodanid gerade vor dem Endpunkt weiter verbessert.

Bestimmung von Bromat und Kupfer nebeneinander: Die Bestimmung von Bromat erfolgt wie die von Jodat, nur wird statt Essigsäure 6 n Salzsäure zugegeben. Nötig sind 2 ml 6 n Salzsäure je 30 ml Originallösung. Kupfer wird wie vor bestimmt. Die zugesetzte Säuremenge ist von jener zur Zersetzung des Citratkomplexes abzuziehen.

Verff. fanden, daß in Phthalatpufferlösung vom p_H 5 Cu(II) quantitativ mit Jodid ohne Störung durch Bromat reagiert. Zu 20–50 ml einer neutralen Lösung werden 20 ml einer 0,1 m Phthalatpufferlösung vom p_H-Wert 5 und 3 g KJ zugefügt. Man titriert mit Thiosulfat bis zum Stärkeendpunkt und fügt unmittelbar vor dem Titrationsende 3 g KCNS zu. Enthält die ursprüngliche Lösung freie Säure, so wird diese mit Ammoniak bis zur beginnenden $Cu(OH)_2$-Ausfällung neutralisiert.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 466 (1942).

Lösungsgemische von **Permanganat und Kupfersalz** werden wie die Jodat-Kupfersalz-Gemische analysiert, nur wird mit H_2SO_4 angesäuert, deren Menge bei der Kupferermittlung berücksichtigt werden muß. Die Ergebnisse für Permanganat sind um 0,3–0,5% zu niedrig, für Kupfer ebensoviel zu hoch. Die Summe beider entspricht der theoretischen Erwartung. Die Fehler werden dadurch verursacht, daß eine kleine Menge des Mangan(II)-citratkomplexes durch Jod zum Mangan(III)-Komplex oxydiert wird, der in Gegenwart von Mineralsäuren unbeständig ist. Es gelang nicht, die Fehler zu beseitigen. Daher wird empfohlen, in einer Probe die Gesamtmenge der Oxydationsmittel, in einer besonderen Probe das Kupfer allein zu bestimmen. Zu dieser Kupferbestimmung reduziert man das Permanganat in saurem Medium durch tropfenweise Zugabe einer gesättigten Eisen(II)- ammoniumsulfatlösung, deren Überschuß durch Kochen mit etwas Br-Wasser entfernt wird. Kupfer wird dann nach B. Park[1] bestimmt, wobei Störungen durch dreiwertiges Eisen mit Fluorid ausgeschaltet werden. Für kleine Permanganat-Mengen in Kupfer(II)-Gegenwart ist die Methode nach Swift-Lee die befriedigendste. H. Freytag

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker . W. Zimmermann . H. Freytag.

Literatur. W. Langenbeck: *Lehrbuch der organischen Chemie.* Siebente verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 538 Seiten mit 5 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1948. Preis geb. DM 15.–.

Vor kurzem konnte an dieser Stelle das Erscheinen der 5. Auflage angezeigt werden[2]. Die 6. Auflage erschien als unveränderter Neudruck und nun liegt bereits die 7. Auflage vor. Sie enthält als Ergänzungen gegenüber den vorhergehenden Auflagen Hinweise auf die wichtigen Sulfonamide und das Penicillin, ferner ist der Chemismus des Wuchsstoffes Biotin (Vitamin H) behandelt, schließlich ist ein Abschnitt über die als photographische Sensibilatoren dienenden Polymethinfarbstoffe neu aufgenommen. Der wesentliche Inhalt des Werkes und die bewährte Einteilung blieben unverändert. Das Lehrbuch wird zweifellos auch in der neuen Auflage rasch abgesetzt werden, da sein Wiedererscheinen von seinen vielen Freunden mit Ungeduld erwartet wurde. A. Kurtenacker

F. Pregl: *Quantitative organische Mikroanalyse.* Fünfte Auflage, nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung und Praxis bearbeitet von H. Roth. 317 S. mit 80 Textabbildungen. Springer-Verlag, Wien 1947.

Nach einer Pause von 12 Jahren ist dieses Standardwerk des Mikroanalytikers in 5. Auflage neu erschienen. Die Bearbeitung hat wiederum, wie schon die der 4. Auflage, H. Roth übernommen[3].

[1] Ing. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 77 (1931); vgl. diese Z. **90**, 443 (1932).

[2] Diese Z. **128**, 91 (1948).

[3] Vgl. die Besprechung der 4. Auflage diese **Z. 105**, 299 (1936).

Die didaktisch hervorragende Form, wie sie von PREGL selbst schon in seiner ersten Auflage im Jahre 1917 gewählt worden war, ist im großen und ganzen beibehalten worden. Das Buch ist deshalb ein ausgezeichnetes „Lern"-Buch geblieben, mit dessen Hilfe ein Anfänger in der Mikroelementaranalyse, bei nur einigermaßen gutem Willen, selbständig und ohne fremde Anleitung zum Erfolg kommen muß. Das Werk kann aber auch dem Forscher als umfassendes Nachschlagewerk dienen, da sich in jedem Kapitel eine Literaturzusammenstellung über die jeweilig behandelten Elemente oder Gruppen mit kritischer Würdigung der bekanntgewordenen Verfahren befindet.

Die beschriebenen Methoden gliedern sich in die eigentlichen Verbrennungsanalysen (zur Bestimmung von Elementen), in die Bestimmung von generellen Gruppen und physikalischen Konstanten. Die elementaranalytischen Methoden sind im wesentlichen unverändert geblieben. Einzelne Bestimmungsmethoden, wie die gravimetrische Bestimmung des Arsens nach H. LIEB, wurden fallen gelassen, so daß nur noch die maßanalytische Methode von O. WINTERSTEINER vorliegt; die Bestimmung des Quecksilbers nach A. MEIXNER und K. KRÖCKER wurde durch das verbesserte Verfahren von M. BOËTIUS ersetzt. Erweiterungen haben erfahren das Kapitel über die Schwefelbestimmung, wo, unter Verzicht auf den CARIUS-Aufschluß, neben der gravimetrischen Perlenrohrmethode von F. PREGL die maßanalytische Schnellmethode von W. ZIMMERMANN Aufnahme gefunden hat, und im Kapitel Phosphor ist zu der gravimetrischen Methode von H. LIEB, die colorimetrisch eBestimmung nach dem Prinzip von A. E. TAYLOR und C. W. MILLER von H. ROTH neu hinzugekommen. Da viele Mikrolaboratorien sich bei der KJELDAHLbestimmung des Destillationsapparates von PARNAS und WAGNER bedienen, wäre es zweckmäßig gewesen, diesen Apparat neben der Apparatur von H. ROTH in der Neuauflage beizubehalten.

Ein vollkommen neues Kapitel ist der direkten Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen gewidmet. Dieses Problem ist zuerst von M. SCHÜTZE in einer Halbmikromethode, dann von W. ZIMMERMANN in einer automatischen Mikromethode und schließlich von J. UNTERZAUCHER in einer blindwertfreien Präzisionsmethode gelöst worden, die zur Halbmikro-, Mikro- und Spurensauerstoffbestimmung in gleicher Weise geeignet ist. Das SCHÜTZEsche Verfahren ist in der Methode von UNTERZAUCHER eingehend behandelt.

Die Beschreibung der Bestimmungsmethoden für generelle Gruppen ist, unter Einschaltung neuerer Literatur, fast unverändert beibehalten worden.

Es wäre wünschenswert gewesen, einige wenige Methoden durch Aufnahme und eingehende Beschreibung einer zweiten Apparatur zu vervollständigen. So findet man den schönen Apparat von A. SOLTYS zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs und den Destillationsapparat von E. WIESENBERGER für die Acetylbestimmung nur kurz zitiert. Die auf differentialmanometrischer Messung beruhende Apparatur zur katalytischen Mikrohydrierung nach R. KUHN und E. F. MÖLLER sollte in einer Neuauflage

durch die Beschreibung einer zweiten, einfacheren, evtl. auf volumetrischer Messung beruhenden Apparatur erweitert werden. Kurze Hinweise auf die Bestimmung der Kennzahlen, wie Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl, Diënzahl, Rhodanzahl und Acetylzahl am Schluß des Buches ermöglichen das schnelle Auffinden der Originalarbeiten; es wäre zu wünschen, daß sich die Fachgenossen dieser wichtigen Bestimmungsgruppe noch etwas mehr als bisher annehmen, damit bei einer Neuauflage gut durchgearbeitete und allgemein anwendbare Arbeitsvorschriften gegeben werden könnten.

Der dritte Hauptabschnitt behandelt die Bestimmung physikalischer Konstanten. Eingehender als in der 4. Auflage werden von A. Kofler, Innsbruck, die Methoden der mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmung dargelegt. Die Bestimmung des Siedepunktes nach dem Prinzip von A. Schleiermacher in der Ausführung von H. Roth, die Bestimmung des Drehungsvermögens und der Molekularrefraktion werden in kurzer, aber erschöpfender Form abgehandelt.

Der Abschnitt über die Bestimmung des Molekulargewichts ist vollkommen neu bearbeitet worden. Erfreulicherweise hat der Autor die schwierige ebullioskopische Methode ganz fallen gelassen und dafür die kryoskopische Methode nach Rast in wesentlich erweitertem Ausmaß gebracht. Die osmotische Molekulargewichtsmethode nach G. Barger ist unverändert beibehalten worden.

Einige Rechenhilfsmittel, Bezugsquellennachweis, Buch- und Sachverzeichnis ergänzen und beschließen das Buch. Seine Ausstattung entspricht den Anforderungen der heutigen Zeit vollauf. W. Zimmermann

L. Kofler und Adelheid Kofler: *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische.* VIII, 337 Seiten mit 129 Abbildungen 8 Tafeln und umfangreichen Tabellen. Universitätsverlag Wagner GmbH., Innsbruck 1948.

L. Kofler berichtete bereits vor einigen Jahren zusammenfassend über sein Verfahren der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung und über dessen Anwendung zur Kennzeichnung organischer Substanzen[1]. Das nun vorliegende Werk ist eine wesentliche Erweiterung der damals erschienenen Monographien. Die seither ausgearbeiteten Verfahren der Mikro-Molekulargewichtsbestimmung sind neu aufgenommen worden. Die Abschnitte über Polymorphie, Isomorphie, quasi-eutektische Synkristallisation und Mikro-Thermoanalyse von Dreistoffsystemen wurden neu bearbeitet und erweitert. In den mehr als 100 Seiten umfassenden Tabellen sind nun für ungefähr 1000 Substanzen die Schmelzpunkte, die eutektischen Temperaturen mit zwei verschiedenen Testsubstanzen, die Lichtbrechung der Schmelze und andere bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung auffallende Eigenschaften angegeben. Die Gesamt-Einteilung des Stoffes ist aus den früheren Veröffentlichungen im wesentlichen unverändert übernommen worden. In den einzelnen Abschnitten werden also behandelt die Schmelzpunkt-Mikrobestimmung, die Lichtbrechung der Schmelze, das Verhalten der Gemische,

[1] Vgl. diese Z. **121**, 223 (1941); **125**, 453 (1943).

die Molekulargewichtsbestimmung und die Mikro-Thermalanalyse. Daran schließen sich Übungsbeispiele und die Tabellen.

Das neue Werk wird zweifellos dazu beitragen, den ausgezeichneten Verfahren der Stoffidentifizierung mit Hilfe der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung in weiteren Laboratorien Eingang zu verschaffen. A. KURTENACKER

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Bestimmung von Alkyldisulfiden in Ab- und Anwesenheit von Mercaptanen arbeiteten I. M. KOLTHOFF, D. R. MAY und P. MORGAN, H. A. LAITINEN und A. S. O BRIEN[1] in folgender Weise aus: Die Disulfide werden mittels Zn-Amalgam zu Mercaptan reduziert und dieses wird amperometrisch mit Silbernitrat titriert, wobei in Anwesenheit nur geringer Mengen Mercaptan die Ermittlung aus der Differenz erfolgt, während es sonst als Ag-mercaptid entfernt wird. Bereitung des amalgamierten Zinks: Je 100 g granuliertes Zink (20-Maschen) werden 1 Minute lang mit 6 n HCl geschüttelt. Dann werden 27 mg $HgCl_2$ zugefügt; nach 1 Minute langem Schütteln wird mit dest. Wasser gewaschen. 100 g Zink reichen für einen Reduktor genügender Leistungsfähigkeit aus. Wurde der Reduktor nicht gründlich genug mit Säure gespült, so tritt unvollständige Reduktion ein. Zum Spülen wird 10 n Schwefelsäure verwendet. Vor jeder Bestimmung ist der Reduktor mittels einer Standard-Disulfid-Lösung zu überprüfen. Erfolgt die Reduktion zu langsam, so wird der Reduktor mit frischem Zn-Amalgam beschickt.

Die Reduktion des zu bestimmenden Disulfides wird in einem Lösungsmittel vorgenommen, das 90% Äthanol und 10% Wasser enthält und das in bezug auf Schwefelsäure 0,3 n ist. 25 ml der Disulfidlösung werden auf 50° C erwärmt und so durch den ebenfalls auf 50° C gebrachten Reduktor geschickt, daß die Disulfidlösung etwa 5 Min. mit dem Zn-Amalgam in Berührung bleibt. Dann wäscht man mit 75 ml der schwefelsauren Äthanollösung nach und bestimmt in der Endlösung das Mercaptan nach Zugabe eines Ammoniak-Überschusses (0,25 m) nach der amperometrischen Methode von I. M. KOLTHOFF und W. E. HARRIS[2]. Enthält die untersuchte Probe ursprünglich kleine Mercaptan-Mengen, so werden diese in einem anderen Teil der Lösung ohne Reduktion titriert. Der Disulfidgehalt ergibt sich dann aus der Differenz.

Zur Bestimmung von Spuren Disulfid in Mercaptan löst man eine Probe von 0,1 bis 0,2 g in 80 ml absolutem Äthanol und gibt 1,2 ml konz. Ammoniak hinzu, bis die Lösung etwa 0,25 molar an Ammoniak ist. So titriert man amperometrisch mit 0,05 n $AgNO_3$-Lösung bis zu einem ganz geringen Überschuß an Silber. Es empfiehlt sich die Benutzung eines hochempfindlichen Meßinstruments. Ohne abzusaugen wird die Lösung filtriert und der Niederschlag mit kleinen Alkoholmengen gut ausgewaschen. Man bringt

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 442 (1946).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 319 (1948).

das Filtrat in eine mit Schraubdeckel verschließbare Flasche, fügt 5 ml Eisessig, dann 10–20 mg Zn-Amalgam zu und schüttelt 20 Minuten lang in einem auf 50° C geheizten Thermostaten. Hierauf wird wieder filtriert, wobei man darauf achtet, daß keine Zn-Amalgam-Teilchen in das Filtrat gelangen. Nach Zugabe von 7 ml konz. Ammoniak titriert man amperometrisch mit 0,002 n $AgNO_3$-Lösung.

Die Disulfidbestimmung liefert im allgemeinen um etwa 5% zu niedrige Resultate. Nach dem zweiten Verfahren können etwa 0,05% Disulfid in Mercaptan erkannt werden, 0,1–1% oder größere Mengen lassen sich quantitativ ermitteln. H. Freytag

Bestimmung von Hydrochinon. I. M. Kolthoff und Th. S. Lee[1] verglichen die jodometrische und cerimetrische Titration des Hydrochinons. Die erste besteht darin, daß man zur Hydrochinon-Lösung eine bekannte Jodlösung im Überschuß zufügt und das unverbrauchte Jod zurücktitriert. Bei der Titration ist ein p_H-Wert größer als 6 einzuhalten und beim Arbeiten im alkalischen Gebiet ist der Luftsauerstoff auszuschließen. Nach Feststellung der Verfasser reagiert überschüssiges Jod mit Chinon unter Bildung eines orange oder braun gefärbten Produktes, wodurch sich Titrationsfehler ergeben können. Die Rücktitration soll daher rasch stattfinden, um das Ausmaß der störenden Nebenreaktion auf ein Minimum herabzusetzen. Die gefärbten Produkte erschweren auch das Erkennen des Titrationsendes. Es wird daher folgende Arbeitsweise empfohlen, die mit dem früher von I. M. Kolthoff[2] angegebenen Verfahren fast identische Werte liefert.

Eine Einwaage von 0,12 bis 0,20 g Hydrochinon wird im Erlenmeyer-Kolben in 25 ml Wasser gelöst; man fügt 5 g CO_2-Schnee und 2 g $NaHCO_3$ hinzu. Der Kolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und bis zum Verschwinden des CO_2-Schnees geschwenkt. Dann läßt man die Lösung Raumtemperatur (keine höhere) annehmen, gibt 1 ml Stärkelösung zu und titriert sofort mit 0,1 n J-Lösung bis zum Jodstärke-Endpunkt. 1 ml der J-Lösung wird im Überschuß zugegeben und dieser mit 0,05 n As_2O_3-Lösung bis zur hellgelben Färbung zurücktitriert. Der Fehler des neuen und des älteren Verfahrens beträgt +0,3%.

Die von N. H. Furman und J. H. Wallace[3] empfohlene Hydrochinon-Titration mit Cer(IV)-sulfat kann potentiometrisch oder mit Diphenylamin bzw. Diphenylaminsulfonat als Indikator vorgenommen werden. Verfasser fanden auch den Indikator Fe(II)-phenanthrolin sehr geeignet. Der mittlere Fehler von 10 Titrationen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfat betrug 0,02%. Die cerimetrische Methode ist also wesentlich genauer als das jodometrische Verfahren. Liegen aber Verunreinigungen der Probe mit Stoffen vor, die durch Cer(IV)-sulfat oxydiert werden, wie z. B. Oxalat, so ist man auf die jodometrische Methode angewiesen. H. Freytag

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 452 (1946).
[2] Rec. trav. chim. **45**, 745 (1926).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1443 (1930); vgl. diese Z. **83**, 222 (1931).

Die amperometrische Titration von Styrol mit Kaliumbromat unter Anwendung der rotierenden Platinelektrode empfehlen I. M. Kolthoff und F. A. Bovey[1]. Danach werden 0,02% oder weniger Styrol in Wasser oder einem anderen polaren, gegen Brom inaktiven Lösungsmittel erfaßt. Hierbei dürfen mit Brom reagierende Substanzen nicht zugegen sein. Die Titration findet in stark saurem Medium statt, unter Benutzung einer beständigen $KBrO_3$-KBr-Lösung als Maßflüssigkeit. Die zu titrierende Lösung wird mit einem Überschuß an Methanol versetzt. Dies hat den Zweck, ein Medium herzustellen, in welchem sich Styrol leicht löst und aus welchem es sich daher im Verlauf der Analyse nur unmerklich verflüchtigt. Um den Dampfdruck weiter herabzusetzen, arbeitet man bei niedriger Temperatur (10–15° C).

Die Bromierung des Styrols entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br.$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt von der Konzentration der Lösung an freiem Brom ab. Man erreicht eine praktisch brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man die zu titrierende Flüssigkeit mit KBr sättigt.

Zur Durchführung der Analyse dient der in dieser Z. **128**, 315 (1948), Abb. 50 und 51 wiedergegebene Apparat von I. M. Kolthoff und W. E. Harris[2] mit der gesättigten Kalomel-Elektrode als Bezugs-Elektrode und der rotierenden Pt-Elektrode als Indikator-Elektrode. Bei etwa 1000 Umdrehungen dieser Elektrode je Minute ergibt sich ein Strom von 4,5 Mikroamp., wenn 0,005 Millimole freies Brom je Liter vorhanden sind.

Das verwendete Methanol soll einen möglichst kleinen Bromatverbrauch aufweisen. Methanol mit stärkerem Bromatverbrauch wird durch Behandlung mit einem Überschuß an Brom und nachfolgender Entfernung des Broms mit Zn-Staub, Dekantierung von diesem und abschließende Destillation, wobei die letzten 10–15% verworfen werden, gereinigt.

Durchführung der Bestimmung: In einen 250 ml-Becher werden 75 ml Methanol und 5 ml konz. HCl gegeben. Im Eisbad wird auf 5–10° C abgekühlt. Die wässerige Styrollösung wird zupipettiert. Die Wassermenge soll 25 ml nicht übersteigen. Wenn ein anderes Lösungsmittel verwendet wird, soll die zugefügte Styrolmenge nicht mehr als 10 mg betragen. Man kühlt neuerlich ab, bis die Temperatur des Becherglasinhaltes 10° C erreicht, da die Vermischung des Wassers mit Methanol Wärme entwickelt. Dann schaltet man die Salzbrücke und die rotierende Elektrode ein, fügt etwa 1 g KBr zu und titriert mit etwa 0,002 m $KBrO_3$-Lösung, die ungefähr 0,1 m an KBr ist. Vor dem Endpunkt wird ein Reststrom von 0,2 bis 0,5 Mikroamp. beobachtet. Nach jeder $KBrO_3$-Zugabe schlägt die Nadel des Galvanometers leicht nach rechts aus, kehrt aber fast sofort zur Reststromanzeige zurück. Wenn sich der Endpunkt nähert, so erfolgt die Nadelrückkehr etwas langsamer. Bevor der Endpunkt erreicht ist, zeichnet man drei Punkte ein und nach diesen wiederum drei weitere in Abständen von 0,05 bis 0,10 ml. Sobald der erste Bromüberschuß auftritt, wird ein der Konzentration an freiem Brom entsprechender Diffusionsstrom beobachtet. Die Steilheit der Neigung der erhaltenen Kurve hängt vom Volumen der zu titrierenden Lösung ab, von der Molarität der Bromatlösung und dem Flächeninhalt der Pt-Elektrode. Da hinter dem Titra-

[1] Analyt. Chemistry **19**, 498 (1947).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 161 (1946); vgl. diese Z. **128**, 315 (1948).

tionsendpunkt ein sehr steiler Anstieg erhalten wird, ist eine genaue Extrapolierung des Reststromwertes möglich, der Äquivalenzpunkt kann gleich bestimmt werden. Falls man kleinste Styrolmengen (weniger als 1 mg) zu bestimmen hat, kann die Methanolmenge verringert werden, da dann der Dampfdruck des Styrols sehr niedrig ist. Bei so starken Verdünnungen dürfen Punkte nach dem Endpunkt nur für kleine Volumina (0,2–0,4 ml) eingetragen werden, weil die Strom-Konzentrationskurve nicht linear und Extrapolation nicht über größeren Bereich durchzuführen ist. Erforderlich ist Blindtitration unter gleichen Bedingungen. Die Berechnung des Ergebnisses erfolgt nach der Formel

$$\% \text{ Styrol} = \frac{31{,}2 \cdot M(A-B)}{V}$$

worin A die bei der Titration, B die im Blindversuch verbrauchten ml Maßflüssigkeit bedeuten. M ist die $KBrO_3$-Konzentration in Mol je Liter und V das Volumen der Probe.

Nach diesem Verfahren können Styrolmengen von 0,2 bis 1,0 mg in 100 ml Lösung auf 3–5% genau bestimmt werden, bei Styrolmengen von 5 bis 10 mg je 100 ml Lösung erhöht sich die Genauigkeit auf 0,5–1,0%. Störend wirken naturgemäß alle Stoffe, die Brom absorbieren, wie z. B. Phenol, Anilin, Phenyl-β-naphthylamin, ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Substanzen, die an der rotierenden Pt-Elektrode reduziert werden können, mit Brom aber nicht reagieren, stören nicht. Die Methode kann übrigens zur Bestimmung aller Substanzen benutzt werden, die mit Brom quantitativ und wenigstens so rasch reagieren wie Styrol. Stilben reagiert zu langsam, um einen befriedigenden Endpunkt zu liefern. 4-Vinyl-cyclohexan (Butadien-dimer) gibt zu niedrige Ergebnisse. Zur Bestimmung des Enolgehaltes von Verbindungen wie β-Ketoaldehyde, Acetyl-aceton, Acetessigester usw. erscheint diese Methode geeignet. H. Freytag

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius . A. Kurtenacker . A. Acker . A. Eichler.

Literatur. Wolf Olszewski: Klut-Olszewski, *Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, seine Beurteilung und Aufbereitung.* Neunte, vermehrte und verbesserte Auflage. VII, 281 Seiten mit 10 Abbildungen. 8°. Springer-Verlag, Berlin 1945. Preis brosch. DM 15.–.

Dieses bekannte und viel gebrauchte Buch, auf dessen siebente Auflage[1] an dieser Stelle hingewiesen worden ist, hat in achter Auflage W. Olszewski neu bearbeitet. Auch diese war rasch vergriffen. Die jetzt vorliegende neunte Auflage hat Olszewski weiter ausgestaltet; er hat einen Ab-

[1] Vgl. diese Z. **114**, 446 (1938); vgl. auch diese Z. **72**, 331 (1917); **85**, 158 (1931).

schnitt über Meerwasser und ein Verzeichnis der für die bakteriologische Untersuchung erforderlichen Nährlösungen und Nährböden hinzugefügt in dem Bestreben, das Buch zu einem Universaltaschenbuch für alle Arten und Verwendungszwecke des Wassers zu machen. Um den Umfang nicht anwachsen zu lassen, mußte leider in erheblichem Umfang Kleindruck verwendet werden, was den Gebrauch des handlichen Buches erschwert. Schmerzlich war es für den Berichterstatter, aus dem Titelblatt ersehen zu müssen, daß der verdiente Bearbeiter, der das Vorwort zu der vorliegenden neunten Auflage noch selbst geschrieben hat, während der Drucklegung verstorben ist. Alle Fachgenossen, die diesen hervorragenden Fachmann auf dem Gebiet der Wasseruntersuchung gekannt haben, werden seinen Heimgang lebhaft bedauern. R. Fresenius

Bei der Analyse von Schwefelquellen ist es erwünscht anzugeben, welche Anteile des Gesamtsulfidschwefels in Form von freiem Schwefelwasserstoff, SH'-Ion und S''-Ion vorliegen. E. M. Justiz[1] berechnete diese Anteile in Abhängigkeit vom p_H-Wert des Wassers. Der Berechnung sind folgende Werte für die beiden Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs zugrunde gelegt: $K_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$. Man erhält in Prozenten des Gesamt-Sulfidschwefels:

$$\% H_2S = \frac{11{,}88 \cdot 10^{-14}}{\Sigma S}; \quad \% HS' = \frac{9{,}59 \cdot 10^{(1-p_H)}}{\Sigma S}; \quad \% S'' = \frac{1{,}02 \cdot 10^{(9-2p_H)}}{\Sigma S}$$

$$(\Sigma S = 11{,}88 \cdot 10^{-16} + 9{,}59 \cdot 10^{-(p_H+1)} + 1{,}02 \cdot 10^{(7-2p_H)}).$$

Tabelle 1.

p_H	Prozente Schwefel in Form von		
	H_2S	HS'	S''
0–3	100,0	0	0
4	99,9	0,1	0
5	99,1	0,9	0
6	91,4	8,6	0
7	51,5	48,5	0
8	9,6	90,4	0
9	1,0	99,0	0
10	0,1	99,9	0
11	0	100,0	0
12	0	99,9	0,1
13	0	98,8	1,2
14	0	89,0	11,0

[1] Archivos Instituto Nacional de Hidrologia y Climatologia Medicas (Cuba) **2**, 48 (1948).

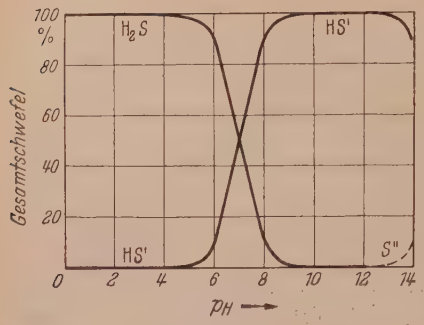


Abb. 1.

Die Zahlenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt; Abb. 1 enthält eine graphische Darstellung der Verhältnisse.

In stark saurer Lösung, bis etwa $p_H = 3$, ist also nur freier Schwefelwasserstoff vorhanden, zwischen $p_H = 4$ und $p_H = 10$ enthält die Lösung H_2S und HS' nebeneinander, bei $p_H = 11$ existiert nur HS'-Ion, erst über $p_H = 12$ tritt S''-Ion hinzu. A. Kurtenacker

Eine Methode zur Messung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln während der Trocknung beschreiben G. Bouyoucos und H. A. Cardinell[1]. Sie messen mit Widerstandsthermometern den Temperaturunterschied zwischen dem zu trocknenden Gut und dem umgebenden Raum, wobei die Kugel des einen Thermometers frei ist, die des andern sich aber in einem Säckchen zusammen mit etwas von dem zu trocknenden Lebensmittel befindet. Wenn sich die mit beiden Thermometern gemessenen Temperaturen einander nähern, dann ist der erwünschte Trocknungsgrad erreicht.

L. Acker

Eine neue Methode der Stickstoffbestimmung ohne Destillation für Lebensmittel ist von E. Kröller[2] aus dem Verfahren von K. Marzali u. W. Rieman[3] entwickelt worden, das die Umsetzung von Ammoniak mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin zur Grundlage hat. Zur Ausschaltung der von K. Marzali u. W. Rieman angegebenen Störungsmöglichkeiten vermeidet Kröller beim Aufschluß Schwermetallsalze und zerstört 2 g Substanz in 20 ml konz. Schwefelsäure lediglich in Gegenwart einiger Körnchen Selendioxyd. Nach Verdünnen uud Neutralisieren mit 30%iger Natronlauge unter Verwendung des Indikators nach Tashiro (bis zur Graufärbung) wird die Flüssigkeit in einem 200 ml Meßkolben mit 10 ml Liquor ferri oxychlorati versetzt und zur Marke aufgefüllt. Vom Filtrat werden 100 ml nach Verdünnen auf 200 ml mit 0,1 n NaOH-Lösung und Phenolphthalein als Indikator bis zur Rosafärbung titriert. Durch diese Titration wird der Phosphatfehler ausgeschaltet. Dann gibt man 10 ml 35%iges neutrales Formalin zu, wobei die Rosafärbung verschwindet, und titriert nun erneut mit 0,1 n Natronlauge bis zur gleichen Farbstärke. Aus der dabei verbrauchten Menge an 0,1 n Natronlauge errechnet sich der Stickstoffgehalt in Milligramm durch Multiplikation mit 1,4. An verschiedenen Lebensmitteln wird die gute Übereinstimmung zwischen den nach der neuen und den nach der Kjeldahlschen Methode erhaltenen Werte belegt. L. Acker

[1] Science **98**, 435 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 353 (1945).
[2] Dtsch. Lebensm. Rundschau **44**, 30 (1948).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 709 (1946).

Über die Analyse der Kirschwässer durch neue Methoden berichtet G. Bonifazi[1]. Die Methode von Mohler und Hämmerle wird zur Unterscheidung von Kirschwässern untereinander und gegen verfälschte empfohlen. Der Jodverbrauch der Chloroformauszüge von 8 Fraktionen einer Destillation erlaubt einige Rückschlüsse. Echte Branntweine sollen in der Regel nicht unter 45 mg Jod pro Liter Branntwein (45%) verbrauchen. L. Acker

Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Mischungen, welche als Komponente Mahlprodukte von Roggen und Weizen enthalten, führen H. M. R. Hintzer und I. van der Lee[2] auf Grund der verschiedenen Trifructosangehalte nephelometrisch durch. Die reinen Komponenten müssen allerdings in die Untersuchung einbezogen werden. Die Autoren verrieben 2,25 g Substanz mit 4 g Sand und 10 ml Wasser im Mörser 5 Minuten lang. Nach Vermischen mit 30 ml Alkohol (96%) schüttelt man ½ Minute in einem Kölbchen kräftig um und filtriert nach 30 Minuten. 3 ml Filtrat werden in einem 50 ml-Kölbchen mit 20 ml Alkohol (70%) verdünnt und in einen Thermostaten von 25° gebracht. Nach 15–20 Minuten gibt man 10 ml 0,5 n NaOH-Lösung in 70%igem Alkohol hinzu und überläßt nach einigem Umschütteln die Suspension 1 Stunde lang sich selbst. Darauf wird sie nephelometrisch ausgewertet. Die Genauigkeit der Methode soll 2–3% betragen. L. Acker

In einem Beitrag zur Rahmfettbestimmung nach der Säuremethode machen G. Schwarz und H. Mumm[3] darauf aufmerksam, daß nach der Säuremethode ein etwas höherer Fettgehalt im Rahm gefunden wird als nach der Methode von Roese-Gottlieb. Die Verfasser finden, daß der Unterschied bei einer Verweildauer von 30 Minuten im Wasserbad und einer Temperatur von 30° am geringsten ist, bei längerer Verweildauer und höherer Temperatur jedoch zunimmt. L. Acker

Die Bestimmung von DDT in Milch durch Bestimmung des organischen Chlors nimmt R. H. Carter[4] in folgender Weise vor: 200 ml Milch werden nach Zugabe von 200 ml Äthylalkohol im Scheidetrichter mit 250 ml, sodann dreimal mit je 100 ml einer Mischung von 75% Äther und 25% Petroläther behandelt. Die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbad eingedampft, die letzten Wasserspuren werden durch Destillation mit 50 ml Benzol entfernt. Der Rückstand wird in 150 ml Isopropylalkohol mit 6 g Natrium 2 Stunden gekocht. Nach Zugabe von 25 ml Alkohol wird auf etwa 400 ml mit Wasser verdünnt. Durch Ansäuern mit H_2SO_4 wird die Hauptmenge der Fettsäuren ausgefällt, das Filtrat wird mit Äther-Petroläther ge-

[1] Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **34**, 169 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 485 (1944).

[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **63**, 53 (1944); durch Chem. Zbl. **115**, II, 806 (1944).

[3] Dtsch. Molkerei- und Fettwirtsch. **1**, 349 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 355 (1945).

[4] Analytic. Chemistry **19**, 54 (1947).

waschen. Nach Alkalisieren engt man auf etwa 300 ml ein und bestimmt dann das Chlor in üblicher Weise. Das Verfahren ist für DDT nicht spezifisch.
L. Acker

Für die colorimetrische Bestimmung von DDT in Milch und fetthaltigen Stoffen haben M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin u. H. L. Haller[1] ein Verfahren zur Trennung der Fettsubstanzen von DDT entwickelt, das darauf beruht, daß sich die Fette in konz. H_2SO_4 lösen, dagegen DDT nicht. 100 g Milch werden nach Zugabe von ebensoviel Alkohol in Zentrifugengläsern mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Rückstand aus den Petrolätherauszügen, in 150 ml Chloroform gelöst, erfährt eine Behandlung mit zweimal 50 ml einer Lösung von 100 g Na_2SO_4 in 1 Liter konz. H_2SO_4 (1,84), dann mit 50 ml einer Mischung gleicher Teile rauchender H_2SO_4 (20–30% SO_3) und konz. H_2SO_4 (1,84) und schließlich nochmal mit 50 ml der ersten Mischung. Die sauren Auszüge werden in einem zweiten Scheidetrichter mit Chloroform gewaschen. Die Chloroformlösungen aus beiden Trichtern werden nach Neutralisation mit $NaHCO_3$ auf 100 ml eingeengt. Man spült mit Aceton in ein Kölbchen und dampft, zuletzt im Vakuum, zur Trockne ein. Die weitere Behandlung (Nitrierung usw.) erfolgt nach einer früheren Methode der Verfasser[2]. L. Acker

Eine colorimetrische Technik zur schnellen Kontrolle des Blausäuregehaltes von Nahrungsmitteln vegetabilischen Ursprungs entwickeln I. Lavollay und Bui-Xuan-Nhuan[3]. Die Blausäure wird erst auf enzymatischem (Diastase), dann auf hydrolytischem Wege freigelegt. Die mit Natriumpikrat entstehende Färbung wird colorimetrisch mit der Färbung einer auf gleiche Weise behandelten Lösung pflanzlichen Ursprungs bekannten Blausäuregehalts verglichen. L. Acker

Zur Prüfung von Butter auf Verdorbenheit hat K. Vas[4] die bekanntesten chemischen Reaktionen einer Prüfung unterzogen. Er sieht den Wert der Reaktionen lediglich in einer Ergänzung der Geschmacks- und Geruchsprobe. Als empfindlichste Methode bezeichnet er die Reaktion nach Schibsted, die er folgendermaßen ausführt: 5 ml Butter, in 10 ml Petroläther gelöst, werden 2 Minuten lang mit 5 ml Rosanilinchlorhydratreagens kräftig geschüttelt. Nach 2 Minuten langem Stehen wird die farbige Petrolätherschicht in ein reines Reagensglas abgegossen und die Farbintensität nach einer Stunde beobachtet. L. Acker

Die Faktoren, die die Bestimmung der freien Fettsäuren in Trockenei beeinflussen, diskutieren L. Kline und C. M. Johnson[5]. Da der p_H-Wert von frisch getrocknetem Eipulver bei 8,5–9 liegt, ist eine vollständige Erfassung

[1] Analytic. Chemistry **19**, 51 (1947).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 704 (1945).
[3] Ann. Chim. analyt. **25**, 212 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 1132 (1944).
[4] Mezögazdasági Kutatasok **17**, 1 (1944); durch Chem. Zbl. **116**, I, 354 (1945).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 35 (1946).

der freien Fettsäuren durch Titration des Ätherextrakts nicht zu erwarten. Es ist deshalb notwendig, vor der Extraktion das Trockenei aufzuschwemmen und bis $p_H = 4{,}5$ anzusäuern. Da außerdem das schwach sauer reagierende Kephalin durch die Titration des Ätherextrakts mit Natriumäthylat miterfaßt wird, muß dieses vorher entfernt werden entweder durch die – allerdings nicht ganz vollständige – Fällung mit Aceton oder durch die vollständigere Fällung mit einer alkoholischen Lösung von $MgCl_2$ in Verbindung mit Aceton. Welche Fehler bei Nichtberücksichtigung dieser Tatsachen sich einschleichen können, zeigen Versuche, wonach nur 23% der Acidität des Ätherextrakts aus Trockenei auf Fettsäuren zurückgehen. Die Menge des extrahierten Kephalins nimmt mit dem Feuchtigkeitsgehalt des Eipulvers zu.

L. Acker

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Trockenei nehmen die gleichen Verff.[1] dann in folgender Weise vor: 2 g der Probe, vorher auf $p_H = 4$ gebracht und getrocknet, werden mit Aceton in der Kälte extrahiert, wobei die Gesamtmenge 60 ml nicht übersteigen soll. Die nach Zugabe von 1 ml gesättigter $MgCl_2$-Lösung entstandene Fällung wird in der Zentrifuge abgetrennt und gewaschen. Die Acetonlösung wird mit 30 ml Petroläther gemischt, dann mit 200–250 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Die Petrolätherschicht wird nach Zugabe von 5 ml Isopropanol mit 0,025 n Natriumäthylat-Lösung gegen Phenolphthalein titriert. L. Acker

Die Bestimmung von Carotinoiden und Lipoidaminoaldehydprodukten in Trockenei führen H. J. Dutton und B. C. Edwards[2] in einer kombinierten spektrophotometrischen und fluorometrischen Methode durch. Der Verlust an Carotinoiden sowie die Zunahme brauner, von ihnen als Lipoidaminoaldehydprodukte bezeichneter Verbindungen ist ihnen ein Maß für die oxydativen Veränderungen in Eipulvern. Sie bestimmen die Carotinoide im Ätherextrakt unter Benutzung der Wellenlängen 380 und 445 mμ in einer 1 cm-Küvette und erhalten (bei 1 g Ausgangsmaterial und einer Extraktmenge von 25 ml) die mg Carotinoide pro g Eipulver zu 110 (D^{445}–0,395 D^{380}), wo D die optische Dichte bedeutet. Im gleichen Ätherextrakt wird die Intensität der Fluorescenz der braunen Produkte mit Hilfe der Wellenlänge 365 mμ gemessen, wobei Chininsulfat als Fluorescenzstandard dient.

L. Acker

Für die chemische Bestimmung von Vitamin A in Trockenei lehnen C. R. Thompson, M. A. Ewan, S. M. Hauge, B. B. Bohren und F. W. Quackenbush[3] die direkte Ätherextraktion des Untersuchungsmaterials ab. Sie verseifen mit KOH-Lösung und extrahieren das Unverseifbare mit Äther. Die Ätherauszüge werden auf 15 ml eingedampft und mit 10 ml Petroläther versetzt. Diese Mischung wird in einer aus 3 Teilen $Ca(OH)_2$ und 2 Teilen

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 617 (1946).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 38 (1946).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 113 (1946).

Hyflo Super-Cel bestehenden Säule chromatographiert. Die Entwicklung erfolgt mit einem Gemisch aus 60% Benzol und 40% Petroläther. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit Chloroform aufgenommen; die mit $SbCl_3$ erhaltene Farblösung wird in bekannter Weise ausgewertet. L. Acker

Zur Bestimmung von Gesamt-β-Carotin in süßen Kartoffeln bedienen sich R. T. O'Connor, D. C. Heinzelmann und M. E. Jefferson[1] der folgenden Methode, die auch auf anderes pflanzliches Material angewendet werden kann: 0,5–5 g werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 100 ml 95%igem Alkohol 30 Minuten auf der Maschine geschüttelt. Diese Extraktion wird bis zur Farblosigkeit der Auszüge fortgesetzt. Den gesammelten Auszügen wird durch Behandeln mit Isooktan das β-Carotin entzogen. Die Auftrennung erfolgt in einer Säule aus Calciumdiphosphat. Das β-Carotin wird mit Isooktan herausgewaschen und bei 450 und 478 mμ gemessen. L. Acker

Zur chemischen Bestimmung von Vitamin A in Nahrungsmitteln ziehen W. Brew und M. B. Scott[2] die Tatsache heran, daß die bei der Reaktion von Vitamin A mit $SbCl_3$ erhaltene Blaufärbung bei Belichtung abnimmt, während die Intensität der mit Carotinoiden erhaltenen gelben Farbe zunimmt. Auch andere störende Stoffe liefern beständigere Farbtöne. Die Abtrennung des Vitamins A von den anderen Carotinen im Petrolätherauszug erfolgt chromatographisch unter Benutzung einer Säule, die zu ¼ mit $CaCO_3$ und zu ¾ mit sek. Calciumphosphat gefüllt ist. Vitamin A bildet die erste Schicht. Die Carotine werden mit Petroläther ausgewaschen. Vitamin A wird mit Äther extrahiert, wobei die für die Bestimmung günstigste Konzentration von 15 Einheiten pro Milliliter erreicht werden soll. 1 ml der mit dem Reagens erhaltenen Farblösung wird im Wasserbad bei 30° der Lichteinwirkung einer in 30 cm Entfernung befindlichen 150 Wattlampe ausgesetzt. Die Extinktion bei 620 mμ wird sofort nach Zugabe des Reagenses und dann 5 und 10 Minuten nach Belichtung gemessen. Weiterhin wird die Extinktion einer mit bekannten Vitamin A-Mengen verstärkten Lösung sofort nach Zugabe des Reagenses gemessen und außerdem in einem mit Reagens versetzten anderen Teil des Extrakts die Menge etwa vorhandener Carotine durch Messung der Extinktion bei 440 mμ. Die Meßwerte erlauben die Ausschaltung störender, ebenfalls mit $SbCl_3$ reagierender Substanzen. Das umständliche Berechnungsverfahren ist im Original eingehend beschrieben.
L. Acker

Die Bestimmung von Vitamin A in Fischleberöl führen A. E. Sobel u. H. Werbin[3] *mit aktiviertem Glycerindichlorhydrin* durch, das sie auf folgende Weise bereiten: In 1000 ml käuflichem Glycerindichlorhydrin (1,3-Dichlor-2-oxypropan) werden 2% Antimontrichlorid (als Chloroformlösung) gegeben. Die Mischung wird bei 30–40 mm Druck zwischen 86° und 92°

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 557 (1947).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 46 (1946).
[3] Analytic. Chemistry **19**, 107 (1947).

destilliert, nachdem vorher das Chloroform abgetrennt wurde. Das Reagens ist, bei Zimmertemperatur in Glasstöpselflaschen aufbewahrt, mindestens 2 Monate haltbar. Das Fischleberöl wird mit Chloroform so weit verdünnt, daß im Milliliter etwa 2–5 γ Vitamin A enthalten sind. 1 ml dieser Lösung wird mit 4 ml aktiviertem Glycerindichlorhydrin in einem 10 ml Schüttelcylinder gemischt und 1½ Minuten bei 25° geschüttelt. 2 Minuten nach Zufügen der Lösung wird gemessen. Für jede neue Lösung des Reagenses muß mit Standardlösungen von Vitamin A eine neue Eichkurve aufgestellt werden. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den nach der UV-Absorptionsmethode und den nach dem Carr-Price-Verfahren gewonnenen wird als gut bezeichnet. Vorteile gegenüber letzterem Verfahren: Die violette Farbe ist 2–10 Minuten nach Zugabe der Lösung beständig; Feuchtigkeit bleibt ohne Einfluß, in den Küvetten bildet sich kein Film von Antimonoxychlorid. L. Acker

Über eine Methode zur Vitamin B_1-Bestimmung in Lebensmitteln nach dem Thiochromverfahren berichten W. Diemair und W. Fresenius[1]. Sie stellt eine Weiterentwicklung der Methode von B. Jansen[2] dar, die auf der Oxydation des Aneurins mit Kaliumferricyanid in alkalischem Milieu und Messung der Fluorescenz des gebildeten Thiochroms nach Ausschütteln mit Isobutylalkohol beruht. Die zur Erreichung maximaler Fluorescenz notwendige Menge an Oxydationsmittel muß von Fall zu Fall ermittelt werden. Aus der Differenz der Fluorescenz der mit Kaliumferricyanid oxydierten Lösung (Hauptfluorescenz) und der Fluorescenz des an Stelle von Kaliumferricyanid mit Natriumhydrosulfit versetzten Extrakts (Nebenfluorescenz) wird die Menge an B_1 berechnet. Aus 2–20 g des zu untersuchenden Materials wird durch 5minütiges Behandeln mit 50 ml 1%iger Salzsäure auf dem Wasserbad ein Auszug hergestellt. Falls das in der Cocarboxylase enthaltene B_1 miterfaßt werden soll, setzt man den Extrakt bei $p_H = 4{,}5$ (Einstellen mit Natriumacetat) und 38° 4 Stunden der Einwirkung von Diastase aus. Der Auszug wird nach Filtrieren auf 100 ml aufgefüllt, wovon je 20 ml zur dreimaligen Bestimmung der Hauptfluorescenz verwendet werden. Je 20 ml werden (zweckmäßig in einem Zentrifugenglas mit Glasstöpsel) nach Sättigung in der Hitze mit Na_2SO_4 mit 30–40 ml Isobutylalkohol ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird dann mit 1%iger Kaliumferricyanidlösung (0,5–12 ml) und 20 ml einer 20%igen Natronlauge versetzt, 2 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von Isobutylalkohol (10 bis 15 ml) nochmals 2 Minuten geschüttelt. Nochmals zweimaliges Ausschütteln mit insgesamt 20–25 ml Isobutylalkohol. Die Isobutylauszüge der alkalischen Lösung werden zu 50 ml ergänzt. Die Oxydation erfolgt mit verschiedenen Mengen Kaliumferricyanid, bis das Maximum der Fluorescenz erreicht ist. Die Messung der Stärke der Fluorescenz haben die Verff. im Kauhausen-Weka-Photozellencolorimeter nach Havemann vorgenommen, sie kann aber auch in einfacheren Geräten durchgeführt werden. Zur Bestim-

[1] Z. Lebensm. Unters. u. Forsch. 87, 193 (1944).
[2] Z. Vitaminforsch. 7, 239 (1938).

mung der Nebenfluorescenz werden 20 ml Extrakt in der gleichen Weise behandelt, wobei jedoch an Stelle von Kaliumferricyanid Natriumhydrosulfit verwendet wird. Der aus der Differenz der beiden Fluorescenzstärken resultierende Wert wird an Hand einer Eichkurve ausgewertet. L. Acker

Vitamin C. In einer Reihe von Arbeiten werden Varianten der Tillmansschen Methode beschrieben und Störungsmöglichkeiten im pflanzlichen Material diskutiert. Einige neue Verfahren sind angegeben worden, deren Brauchbarkeit allerdings nur an definierten Substanzgemischen, z. B. pharmazeutischen Präparaten, erprobt wurde.

Th. Sabalitschka[1] diskutiert eine von W. K. Schwarze und E. Günther[2] empfohlene Methode der Vitamin C-Bestimmung. Diese ziehen 2–5 g Material mit 20 ml 2%iger Salzsäure, dann zweimal mit 2%iger Metaphosphorsäurelösung aus. Die gesammelten Auszüge werden zu 100 ml mit 2%iger HPO_3-Lösung aufgefüllt. Die Titration erfolgt einmal direkt nach Tillmans, dann nach Zusatz von 1 Vol.-% 10%iger $CuSO_4$-Lösung und 10minütigem Erhitzen auf dem Glycerinbad bei 110°. Sabalitschka macht darauf aufmerksam, daß nach seinen Versuchen Kupfersulfat nicht spezifisch auf Ascorbinsäure allein anspricht, sondern daß Redukton und Reduktinsäure noch schneller als Ascorbinsäure oxydiert werden. Außerdem scheint ihm der Zusatz von Salzsäure bedenklich, da er die Schutzwirkung der Metaphosphorsäure gegen Kupfer aufhebe, so daß er nur dort angewandt werden könne, wo mit Sicherheit die Anwesenheit von Kupfer auszuschließen sei.

In einer als Erwiderung gedachten Mitteilung weisen W. K. Schwarze und E. Günther[3] darauf hin, daß der Zusatz an Salzsäure der Abspaltung der an Eiweiß gebundenen Ascorbinsäure dient und nach ihren Erfahrungen die Stabilität der metaphosphorsauren Lösung nicht verringert. Durch die Titration in stark salzsaurer Lösung wird außerdem der Einfluß störender Substanzen wie Cystein, Glutathion ausgeschaltet. Redukton und Reduktinsäure kommen im nicht vorbehandelten biologischen Material kaum vor. Die meisten reduzierenden Substanzen werden im Blindwert erfaßt. Die Verff. glauben daher, daß die nach ihrer Methode gewonnenen Ergebnisse dem wahren Gehalt an Vitamin C am nächsten kommen. Ihre Untersuchungen von Drogen, die nach der direkten Titration Ascorbinsäurewerte gaben, nach der Methode der Verff. in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Tierversuchs aber keine Ascorbinsäure enthalten konnten, bestätigen, daß reduzierende, Ascorbinsäure vortäuschende Substanzen im Blindwert erfaßt werden.

G. Wendland[4] zeigt, daß die elektrolytische Reduktion der Dehydroascorbinsäure nach dem von E. Günther[5] angegebenen Verfahren nicht gelingt. In einer Erwiderung geht Günther[6] auf die sachlichen Einwände

[1] Pharmazie **2**, 159 (1947).
[2] Pharmazie **1**, 153 (1946).
[3] Pharmazie **2**, 161 (1947).
[4] Pharmazie **2**, 261 (1947).
[5] Biochem. Z. **314**, 277 (1943).
[6] Pharmazie **2**, 263 (1947).

leider nicht ein, sondern wirft die Frage auf, ob überhaupt eine Reduktion der Dehydroascorbinsäure notwendig sei, da sie nach den übereinstimmenden Befunden vieler Autoren im pflanzlichen Material nur in geringer Menge vorkomme. Wenn man nur für genügende Stabilisierung der Ascorbinsäure Sorge trage, sei die Dehydroascorbinsäure zu vernachlässigen. Übrigens fand auch H. KNOBLOCH[1], daß die Dehydroascorbinsäure auf elektrolytischem Wege nicht reduzierbar ist.

Zur Annahme einer in pflanzlichem Material an Eiweiß gebundenen, mit der üblichen Titration nicht erfaßbaren Ascorbinsäure äußern sich TH. SABALITSCHKA und I. MARKGRAF[2]. Sie finden zwar die Angaben von E. GÜNTHER[3] bestätigt, daß der Reduktionswert der mit 1%iger Salzsäure aus gewissen Pflanzen erhaltenen Auszüge gegenüber dem der metaphosphorsauren Extrakte erhöht sei, weisen aber darauf hin, daß in diesen Fällen die Bestimmung des Gesamt-Vitamins C nach SABALITSCHKA[4] innerhalb der Streubreite der Methode in beiden Auszügen die gleichen Werte liefert. Sie glauben nicht an die Existenz einer gebundenen Ascorbinsäure und bemühen sich, in weiteren Versuchen, die Differenzen in den Reduktionswerten der einmal mit Salzsäure und zum andern mit Metaphosphorsäure erhaltenen Auszüge zu klären.

Bei Anwesenheit störender Stoffe, insbesondere Reduktonen, setzt L. F. LEVY[5] bei der Titration für je 0,4 ml Indophenollösung 0,5 ml 36%ige Salzsäure zu, wobei zuerst die Reduktone erfaßt werden sollen, während erst nach entsprechender Verdünnung die Ascorbinsäure titriert wird. Nach den Untersuchungen des Verfassers soll Ascorbinsäure in 20%iger Salzsäure mit Indophenol innerhalb 2 Minuten nicht reagieren, während Reduktone sich sofort umsetzen. Der gleiche Verf.[6] führt die Bestimmung der Ascorbinsäure in Gegenwart von Schwefeldioxyd durch, indem er den metaphosphorsauren Extrakt mit Salzsäure auf $p_H = 3{,}5$ bringt, ein gleiches Volumen 3%iges Wasserstoffperoxyd zusetzt und dann mit Dichlorphenolindophenol titriert, wobei der Endpunkt innerhalb einer Minute erreicht sein soll. Dagegen kann H. F. W. KIRKPATRICK[7] das Vitamin C in Fruchtsäften bei Gegenwart von Schwefeldioxyd ohne Störung nach TILLMANS bestimmen, wenn genügend Zucker vorhanden ist. Er führt die geringe Reaktionsfähigkeit des Schwefeldioxyds auf eine Bindung an Hexosen zurück. Mengen bis zu 1300 mg SO_2/kg stören die Titration nicht bei einer Zuckerkonzentration von mindestens 20%; bei 100 mg/kg sind 15%, bei 500 mg/kg 10% Zucker erforderlich. H. M. RAUEN und M. DEVESCOVI[8] haben mit dem TILLMANSschen Verfahren in der Betriebskontrolle einer Konservenfabrik gute Erfahrungen gemacht. Sie empfehlen 2–3 Bestimmungen möglichst mit

[1] Pharmazie **3**, 70 (1948).
[2] Pharmazie **3**, 127 (1947).
[3] Pharmazie **1**, 153 (1946).
[4] Vitamine u. Hormone **4**, 376 (1943).
[5] Biochem. J. **37**, 714 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 310 (1945).
[6] Biochem. J. **37**, 713 (1943); durch Chem. Zbl. **116**, I, 310 (1945).
[7] J. Soc. chem. Ind. **60**, 298 (1941); durch Chem. Zbl. **115**, I, 194 (1944).
[8] Angew. Chem. **57**, 159 (1944).

wechselnden Mengen an Material wegen der auch bei sorgfältigstem Arbeiten auftretenden Streuungen vorzunehmen. Sie bestimmen das Gesamt-Vitamin C nach Emmerie und van Eikelen und extrahieren mit einer Lösung von 2% Metaphosphorsäure und 3% Trichloressigsäure in Stickstoffatmosphäre. Ihre Arbeitsweise ist im Original in allen Einzelheiten beschrieben.

S. W. Souci[1] beurteilt die Brauchbarkeit der chemischen Verfahren zur Vitamin C-Bestimmung sehr kritisch und geht auf die verschiedenen Fehlermöglichkeiten ein. Er hebt die Notwendigkeit der Miterfassung der Dehydroascorbinsäure zur Beurteilung der Vitamin C-Wirksamkeit eines Lebensmittels hervor. Auch die Existenz gebundener Ascorbinsäure wird erörtert, wobei eine Reihe amerikanischer Forscher zitiert werden, deren Untersuchungsergebnisse für eine solche Bindung sprechen. Er schlägt vor, bei allen Angaben des Vitamin C-Gehalts auch die angewandte Methode anzuführen und empfiehlt, den Gehalt nach mehreren Methoden zu bestimmen. Bei Kenntnis der einzelnen Fehlerquellen sind ein kritischer Vergleich und eine entsprechende Bewertung der Ergebnisse möglich.

G. Wendland[2] gibt an, daß es insbesondere in pharmazeutischen Präparaten möglich ist, Ascorbinsäure und $Fe^{\cdot\cdot}$ nebeneinander zu bestimmen, wenn man einmal in metaphosphorsaurer Lösung $Fe^{\cdot\cdot}$ mit erfaßt, zum andern in salzsaurer Lösung die Ascorbinsäure ermittelt. In Gegenwart von Metaphosphorsäure (und auch Oxalsäure) reagiert $Fe^{\cdot\cdot}$ mit Dichlorphenolindophenol, in salzsaurem Milieu dagegen nicht. Ebenso ist $Fe^{\cdot\cdot}$ in metaphosphorsaurer Lösung empfindlicher gegen Luftsauerstoff, so daß bei der Differenzmethode mit $CuSO_4$ auch vorhandenes $Fe^{\cdot\cdot}$ oxydiert wird und daher Ascorbinsäure vortäuscht. Der Verf. nimmt an, daß ein Teil der Dehydroascorbinsäure im pflanzlichen Material auf die Reaktion des dort vorhandenen $Fe^{\cdot\cdot}$ mit Ascorbinsäure zurückgeht, daß ihre Menge aber bei der normalen Titration in metaphosphorsaurer Lösung über $Fe^{\cdot\cdot}$ mit erfaßt wird. Das Eisen wird bei der Schwefelwasserstoffbehandlung in schwach metaphosphorsaurer Lösung nur dann quantitativ ausgefällt, wenn vorher Schwermetallsalze zugegeben wurden.

J. Koch und W. Diemair[3] zeigen, daß die von Wendland angegebene Methode der gleichzeitigen Bestimmung von Ascorbinsäure und $Fe^{\cdot\cdot}$ im biologischen Material stark schwankende Werte liefert und empfehlen bei Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ die Differenzmethode zur Bestimmung der Ascorbinsäure, wobei sie diese aus der Differenz der bei normaler Titration und der nach 10minütigem Erhitzen auf 110° in Gegenwart von $CuSO_4$ und 2%iger Oxalsäure vorgenommenen Titration erhaltenen Werte berechnen.

In pharmazeutischen Zubereitungen scheiden I. H. Singer und M. N. Milner[4] das Eisen mit 8-Oxychinolin in folgender Weise ab: 5 ml der Probe werden mit 50 ml Wasser, 1 g Natriumacetat und 5 ml 2,5%iger Lösung von

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. **88**, 190 (1948).
[2] Pharmazie **2**, 350 (1947).
[3] Pharmazie **3**, 104 (1948).
[4] Analyst **68**, 272 (1943); durch Chem. Zbl. **445**, I, 300 (1944).

8-Oxychinolin in 20%iger Essigsäure versetzt, bis zur Fällung erwärmt, nach Abkühlen und Zugabe von Kieselgur filtriert und wie üblich titriert.

Bei gefärbten oder trüben Lösungen wenden R. A. Herzner und C. Graf Kuefstein[1] ein photometrisches Verfahren an. Sie setzen der zu untersuchenden Lösung einen geringen Überschuß einer eingestellten Dichlorphenol-indophenollösung zu und messen die Intensität der Farblösung gegen den Leerwert der Flüssigkeit. An Hand einer Eichkurve kann der Überschuß der zugesetzten Farblösung und damit die für das Vitamin C verbrauchte Menge Farblösung ermittelt werden.

Eine fluorescenz-analytische Bestimmung von Ascorbinsäure in pharmazeutischen Präparaten von K. Leupin und J. Steiner[2] basiert auf der Beobachtung, daß Ascorbinsäure bei Gegenwart von Ammoniak und Apomorphin im UV-Licht hellblau fluoresciert. Man bereitet aus den Handelspräparaten ohne besondere Vorbehandlung eine wäßrige Lösung, versetzt sie mit Ammoniak und Apomorphin und titriert im UV-Licht mit Jodlösung, bis die Fluorescenz nach Dunkelviolett umschlägt. Andere reduzierende Stoffe wie Zucker- oder SH-Verbindungen stören nicht, da sie unter den gewählten Bedingungen zu langsam reagieren. Störend sind lediglich Stoffe, die fällend wirken, z. B. Eisen. L. Acker

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Vitamin D geben I. B. de Witt und M. X. Sullivan[3] an. Sie verwenden ein modifiziertes $SbCl_3$-Reagens, das mit Vitamin D einen beständigen, als lachsrosa bezeichneten Farbton gibt und das auf folgende Weise bereitet wird: 20 g $SbCl_3$ werden mit 10 g wasserfreiem $CaCl_2$ im Mörser verrieben. Dieses Pulver wird mit 100 ml Äthylenchlorid geschüttelt, durch wasserfreies Na_2SO_4 filtriert und mit 2 ml Acetylchlorid versetzt.

Der aus dem Unverseifbaren gewonnene Petrolätherextrakt wird in einer aus Magnesia und Diatomeenerde bestehenden Säule chromatographiert. Die mit Petroläther erhaltenen Eluate werden getrennt gesammelt. Bei 500 mμ wird gemessen und zwar wird innerhalb von 5 Minuten nach jeder Minute eine Messung vorgenommen. Der mit Vitamin D erhaltene Farbton ist 5–10 Minuten beständig. Sterine geben anfänglich eine geringe Färbung, deren Intensität jedoch rasch zunimmt und nach 5 Minuten ihr Maximum erreicht. L. Acker

Für die Bestimmung von Tocopherol in Pflanzengeweben bedienen sich M. E. Wall und E. G. Kelley[4] der Furter-Meyer-Methode (Oxydation mit HNO_3 zum Chinon) und der Emmerie-Engel-Methode (Reduktion von $Fe^{\cdots}$ durch die Tokopherole), die sie für die Anwendung auf Pflanzengewebe so abändern, daß störende Stoffe entfernt oder zerstört werden. Aus dem Chromatogramm des Petrolätherextraktes an einer Säule aus ¾ Diatomeenerde, ¼ Magnesia werden Carotin und Tocopherole mit 5% Aceton ent-

[1] Biochem. Z. **317**, 37 (1944).
[2] Pharmac. Acta Helvetiae **18**, 181 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 33 (1944).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 117 (1946).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 198 (1946).

haltendem Petroläther eluiert, Chlorophyll und Xantophyll bleiben in der Säule. Das Carotin wird durch Schütteln mit 85%iger H_2SO_4 zerstört. Nach der FURTER-MEYER-Methode wird der Rückstand aus der Petrolätherschicht in alkoholischer Lösung mit konz. HNO_3 durch 3minütiges Kochen am Rückfluß oxydiert. Die Farblösung wird im Elektrophotometer bei 480 mμ ausgewertet.

Für das EMMERIE-ENGEL-Verfahren wird der Rückstand aus der Petrolätherschicht mit 10 ml Chloroform aufgenommen und mit je 1 ml alkohol. α, α′-Dipyridyllösung (0,5%) und alkohol. $FeCl_3$-Lösung (0,4%) geschüttelt, mit 10 ml Wasser versetzt und nochmals geschüttelt. Die Farbtiefe der wäßrig-alkoholischen Schicht wird im Elektrophotometer bei 520 mμ gemessen. Für die Eichkurven wurde bei beiden Verfahren synthetisches α-Tocopherol verwendet. Die nach beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse unterscheiden sich durchschnittlich um 5–10%. L. ACKER

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. EICHLER. A. HAAS. L. ACKER.

Zur jodometrischen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen modifizierte W. LEITHE[1] die von LUBBERGER-WUNSCH[2] bzw. LUBBERGER-BROCHE[3] angegebene Methode, die auf jodometrischen Bestimmung des an Manganhydroxyd gebundenen Sauerstoffs beruht. Der Versuch des Autors, eine oxydimetrische Arbeitsweise einzuführen, bei der das Gas mit einer alkalischen Suspension von Eisen(II)-hydroxyd geschüttelt wird, scheiterte an verschiedenen Schwierigkeiten. Bei der neuen jodometrischen Modifikation ist das Volumen des zu untersuchenden Gases auf etwa 120 ml bemessen, so daß es in der Buntebürette ausgeschüttelt werden kann; außerdem erwies sich der Zusatz des Netzmittels Nekal BX sowie die Erhöhung des Volumens der Absorptionslösungen wirksam. Durch eine schon früher vorgeschlagene[4] Blindtitration der Reagenzien sowie durch Vermeidung von Sperrflüssigkeiten aller Art ist eine weitere Steigerung der Genauigkeit erreichbar. Die Titration des freigemachten Jodes wird mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung ausgeführt. Die Absorptionslösungnen bestehen aus alkalischer Kaliumjodid-Seignettesalz-Lösung mit 35 g Natriumhydroxyd, 115 g Seignettesalz und 3,5 g Kaliumjodid im Liter, und aus einer im Liter 100 g krist. Mangan(II)-chlorid enthaltenden Lösung, welche mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert wird. Von der Kaliumjodid-Seignettesalz-Lösung werden für etwa 120 ml Gas 18 ml verwendet, von der Manganchloridlösung 6 ml. Genauere Einzelheiten bei der Durchführung der Bestimmung sind der

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 42 (1947).
[2] BUNTE-SCHNEIDER: Zum Gaskursus, S. 180 (1929); S. 177 (1946).
[3] Brennstoff-Chem. **15**, 272 (1934).
[4] Angew. Chem. **56**, 235 (1943); die Chemie **57**, 74 (1944).

Originalarbeit zu entnehmen. Die Analysenwerte stimmen mit dem berechneten Sauerstoffgehalt künstlicher Wasserstoff-Luftmischungen auf etwa 0,01% überein bei einem Gehalt von 0,13 bis 1,23%.

A. Eichler

Zur Bestimmung des Bleigehaltes in Kraftstoffen (Bleitetraäthyl) verwendet W. Leithe[1] die reduktometrische Titration des nach bekannten Vorschriften abgeschiedenen Bleichromates; die sonst übliche Einwaage von 100 g kann nach diesem Verfahren auf 10 g herabgesetzt werden. Zur Durchführung der maßanalytischen Bestimmung wird das auf einem Glasfiltertiegel gesammelte Bleichromat mittels 5 ml 20%iger Kalilauge in Lösung gebracht und der Tiegel nach dem Absaugen nochmals mit 2 ml Lauge und zweimal mit 5 ml Wasser nachgespült. Die Lösung wird mit 4 ml 70–80%iger Phosphorsäure und 2 Tropfen einer 4%igen Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es tritt eine nur undeutliche Blaufärbung ein, die sich beim nachfolgenden Titrieren mit 0,01 n-Eisen(II)-sulfatlösung wesentlich vertieft. Beim Äquivalenzpunkt tritt auf einen Tropfen scharf Farbenumschlag nach Hellgrün ein. Ein durch etwaiges Übertitrieren hervorgerufener Überschuß an Eisen(II)-sulfat kann durch Zusatz von 0,01 n Kaliumpermanganatlösung zurückgenommen werden. 1 ml 0,01 n Eisen(II)-sulfatlösung entspricht, bei 100 ml Kraftstoff, 0,00651 Vol.-% Bleitetraäthyl. A. Eichler

Quantitative Isolierung der Hemicellulosen und summarische Analyse von Holz. Die dafür von L. E. Wise und E. K. Ratliff[2] angegebenen Methoden gehen aus von der Holocellulose. Diese wird nach L. E. Wise, M. Murphy und A. A. d'Addieco[3] durch Zerstörung des Lignins mit Natriumchlorit in essigsaurer Lösung in Weiterentwicklung eines von G. Jayme angegebenen Verfahrens hergestellt. Aus der Holocellulose können die Hemicellulosen mit Kalilauge extrahiert werden. Bei Anwendung von Kaliumhydroxyd-Konzentrationen von 2 bis 24% wurden sieben Fraktionen gewonnen. Die gelösten Anteile sind nach dem Ansäuern durch Zugabe eines ausreichenden Überschusses an Alkohol quantitativ ausfällbar. Der Luftsauerstoff ist dabei sorgfältig auszuschalten, um Gewichtsverluste zu vermeiden. Für analytische Bestimmungen werden nur die mit 5%iger und 24%iger KOH-Lösung erhältlichen Fraktionen verwendet. Als Rückstand verbleibt die sog. „analytisch definierte α-Cellulose". Diese enthält noch Nicht-Glucose-Gruppen, nach deren Abzug sich rechnerisch der „akademisch definierte Rein-Cellulose-Gehalt" ergibt. In Schwarz-Fichte wurden z. B. 17,5% Hemicellulosen und 51,5% α-Cellulose gefunden. Diese enthielt noch 7,06% Mannan, 1,7% Pentosan und 2,1% Uronsäureanhydrid, so daß sich 45,9%

[1] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **33**, 46 (1947).

[2] Analytic. Chemistry **19**, 459 (1947); deutsche Übersetzung in Holzforschung **2**, 83 (1948).

[3] Paper Trade Journal **122**, Nr. 2, 35 (1946).

Reincellulose ergab. Es wird die Notwendigkeit genauer Definitionen für die einzelnen Substanzgruppen hervorgehoben und ein Schema für die Beziehungen unter den einzelnen Kohlenhydrat-Substanzen im Holz angegeben. Zur Gesamt-Analyse von Hölzern dienen zwei Verfahren. Bei dem einen (A) werden zwei Hemicellulose-Fraktionen und die α-Cellulose bestimmt. Bei dem anderen (B) der Gehalt an Xylan, Mannan, Uronsäureanhydrid und Reincellulose. Dazu kommen in beiden Fällen noch Alkohol-Benzol-Extrakt, Asche, Lignin sowie Acetyl- und Methoxyl-Gruppen. Die Ergebnisse derartiger Analysen werden für 5 amerikanische Nadel- und 2 Laubhölzer angeführt. Bei dem Verfahren A ergibt die Summe dieser Bestandteile 97,66% bis 101,18% des Holzes, bei dem Verfahren B 92,05% bis 98,42%. Die niedrigeren Werte in diesem Fall sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß niederpolymere Glucane bzw. andere, nicht angeführte Hemicellulosen nicht bestimmt wurden. H. Haas

Die Bestimmung der Hemicellulosen in Holocellulosen aus nicht verholztem Pflanzenmaterial kann nach E. Bennet[1] dadurch erfolgen, daß sie mit Natronlauge aus der Holocellulose herausgelöst werden. Dazu wird eine 12%ige NaOH verwendet, die von allen Konzentrationen zwischen 0% und 24% das größte Lösungsvermögen besitzt. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure werden die gelösten Hemicellulosen mit einem Überschuß von Kaliumbichromat oxydiert, das unverbrauchte Kaliumbichromat wird spektrophotometrisch bestimmt. Aus Untersuchungen an Glucose-Lösungen bekannter Konzentration ergibt sich die Beziehung zwischen verbrauchtem Bichromat und Zucker- bzw. Hemicellulose-Gehalt der Lösung. Die so bestimmten Hemicellulose-Werte für 6 verschiedene Pflanzenmaterialien werden angegeben. Durch die Behandlung mit Natriumchlorit bei der Herstellung der Holocellulose wird die Stärke im allgemeinen nicht und das Pektin nur zum Teil entfernt. H. Haas

Eine Schnellbestimmung des Cellulose-Gehaltes von Pappelhölzern beschreiben G. Jayme und U. Schenk[2]. Wie ein Überblick zeigt, sind die bisher bekannten Cellulose-Bestimmungsmethoden, sofern sie wissenschaftlich einwandfrei den Gehalt des Holzes an Cellulose ergeben sollen, sehr zeitraubend. Für Reihen-Analysen sind sie deshalb nicht brauchbar. Die Bestrebungen zur Heranzucht von Pappeln in großem Umfange für die Zellstoff-Industrie erfordern aber eine rasch auszuführende Bestimmungsmethode. Als solche kann die Sulfatkochung dienen, die mit einer Kochlauge genau einzuhaltender Zusammensetzung in 6stündiger Kochdauer bei 155° Höchsttemperatur mit je 100 g Holz ausgeführt wird. Die Schwankungen in der Zellstoffausbeute betragen dabei für das gleiche Holz im Durchschnitt nur ±0,2%. Die analytische Zusammensetzung der erhaltenen Zellstoffe schwankt nur wenig, so daß die Ausbeute im wesentlichen vom Cellulosegehalt abhängt. Um diesen aus der Zellstoffausbeute zu erhalten,

[1] Analytic. Chemistry **20**, 642 (1948).
[2] Das Papier **2**, 323 (1948).

müssen die Nichtcellulosebestandteile abgezogen werden. Aus dem Vergleich mit früheren Bestimmungen des Reincellulosegehalts der gleichen Hölzer ergibt sich, daß bei Zellstoffausbeuten von 52 bis 59% dafür 12 bis 7% abzuziehen sind. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt etwa 65% der bei Bestimmung des Reincellulosegehaltes nach wesentlich umständlicheren Verfahren erreichten. H. Haas

Für die chemische Bodenuntersuchung hat M. F. Morgan[1] ein einfaches, auch außerhalb des Laboratoriums schnell durchzuführendes Verfahren (Universal soil testing system) entwickelt. Die zur Extraktion der Bodenprobe erforderliche Lösung wird auf folgende Weise bereitet: 100 g Natriumacetat werden in 500 ml dest. Wasser gelöst, nach Zugabe von 30 ml Eisessig wird auf 1 Liter aufgefüllt. Die Entnahme der Bodenprobe wird eingehend beschrieben. Der Extrakt aus der Bodenprobe wird so hergestellt, daß ein Teelöffel der Probe in einem Faltenfilter mit 10 ml der Extraktionslösung langsam übergossen wird. Wenn die Flüssigkeit durchgelaufen ist, wird durchgemischt. Die – nur angenähert quantitative – Bestimmung geschieht in der Weise, daß wenige Tropfen des Bodenauszugs mit einigen Tropfen der in ihrer Zusammensetzung genau beschriebenen Reagenzien versetzt werden, wobei man sich einer Glasplatte mit entsprechenden Vertiefungen bedient. Die dabei auftretenden Färbungen oder Trübungen werden an Hand von Farbtafeln ausgewertet. Es kann sich hierbei – wie auch der Verf. angibt – nur um eine rohe Annäherung handeln. Für höhere Ansprüche empfiehlt er die Verwendung von Vergleichslösungen bekannten Gehalts. Die Untersuchung erstreckt sich auf alle im Boden vorkommenden wichtigen Elemente. Es kommen zumeist altbekannte Fällungs- und Farbreaktionen zur Anwendung. L. Acker

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

A. Kurtenacker.

Literatur. K. Winterfeld: *Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie. Mit einem Anhang: Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse.* Zweite umgearbeitete und erweiterte Auflage. VIII, 285 Seiten mit 70 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947. Preis geb. DM 12.–.

Die Einteilung und der wesentliche Inhalt des vorliegenden Werkes blieben gegenüber der ersten Auflage[2] unverändert. In Einzelheiten ergab sich aber Gelegenheit, manche sehr begrüßenswerte Verbesserungen und Ergänzungen vorzunehmen. So wurden die Darstellungsvorschriften gewisser Präparate auf Grund der praktischen Erfahrungen geändert, Präparate,

[1] Connecticut Agricult. Exper. Stat. New Haven. Bullet. **450**, 579–628 (1941).
[2] Vgl. diese Z. **110**, 456 (1937).

die sich nicht bewährt hatten, wurden weggelassen, dafür andere neu aufgenommen. In dem einleitenden Abschnitt „Einführung in die Laboratoriumstechnik" fanden kurze Kapitel über die Verfahren der Mikroschmelzpunktbestimmung nach L. KOFLER und der chromatographischen Adsorptionsanalyse Aufnahme. Der im Anhang gebrachte Analysengang der Arzneimittelanalyse wurde im Interesse der besseren Übersichtlichkeit anders aufgegliedert und überdies durch eine Tabelle der wichtigsten Farb- und Nachweisreaktionen der Alkaloide ergänzt.

Das Werk, das sich bereits durch eine Reihe von Jahren im Laboratoriumsunterricht bewährte, wird seine Aufgabe zweifellos auch weiterhin bestens erfüllen. A. KURTENACKER